Über die Einwirkung von anorganischen Salzen auf das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 15. August 1891

von

Richard Scherpe

aus Guben.

Opponenten:

Herr cand. phil. **H. von Helmolt.**

Herr Dr. phil. **B. Freiherr von Schneider.**

Herr cand. phil. **E. Elich.**

BERLIN.

P. Stankiewicz' Buchdruckerei.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

I. Allgemeiner Teil.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens optisch-aktiver Körper muss oft mehrere Umstände berücksichtigen, wenn brauchbare Resultate erhalten werden sollen. Vor allem ist es Schwierigkeiten unterworfen, die spezifische Drehung optisch-aktiver chemischer Verbindungen zu ermitteln, welche im festen Zustande vorkommen. Solche Körper können nur im gelösten Zustande polaristrobometrisch untersucht werden; es macht sich dabei wohl immer ein Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des gelösten aktiven Körpers geltend.

Die Inkonstanz des Drehungsvermögens von einfachen Lösungen[1]) verschiedenen Gehaltes an aktivem Stoff ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache; entdeckt wurde sie durch Biot 1838[2]) an wässrigen Lösungen der Weinsäure, dann auch für zahlreiche andere organische Verbindungen in den verschiedensten Lösungsmitteln nachgewiesen, wie bei Campher in Alkohol und Essigsäure, Terpentinöl in Alkohol und Olivenöl; sie lässt sich entweder als eine Zu- oder Abnahme der spezifischen Drehung erkennen.

Nachdem dieser Entdeckung lange Zeit nicht die notwendige Beachtung geschenkt worden war, begann man namentlich nach 1870 ihr lebhafteres Interesse zuzuwenden; es wurden von Hesse 1875 zahlreiche Drehungsbestimmungen, welche sich über viele feste, aktive Substanzen erstreckten, ausgeführt. Dass der Einfluss inaktiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen aktiver

---

[1]) Unter einfachen Lösungen sind hier, wie auch stets im folgenden, Lösungen mit nur einer chemischen Verbindung (Wasser, Alkohol etc.) als Lösungsmittel gemeint.

[2]) Mém. de l'Acad. 15, 93; Ann. chim. phys. [3] 10, 385, vergl. auch Landolt, d. opt. Drehungsvermögen, S. 51,

Körper gesetzmässig ist, war bereits von Biot erkannt worden, der die Beziehungsgleichungen $y = a + bx$ und $y = a + bx + cx^2$ für die Änderungen des spezifischen Drehungsvermögens durch inaktive Lösungsmittel aufstellte. In diesen Formeln bedeuten y das spezifische Drehungsvermögen, x den Procentgehalt an inaktivem Stoff, a, b und c Konstanten.

Alle diese Arbeiten mussten schliesslich zu der erweiterten Aufgabe drängen, die Drehungsänderung einer aktiven Verbindung in gemeinschaftlicher Lösung mit zwei inaktiven Verbindungen zu studieren, eine Aufgabe, die oft aus praktischen Motiven in vereinzelten Versuchen zur Behandlung gelangte (in der optischen Saccharimetrie), schon früher aber durch Biot[1]) für das System Weinsäure-Wasser-Borsäure eine gründliche Bearbeitung erfahren hat, auf die späterhin noch mehrfach Bezug genommen werden wird. Abgesehen von der letztgenannten haben aber diese Arbeiten fast nur die Lösungen des Rohrzuckers zum Gegenstand. Es sind zu nennen die Untersuchungen von Müntz über den Einfluss von Kochsalz, Soda und Borax[2]), die von Sostmann und Pellet über die Einwirkung von Kalium-, Natrium-, Ammoniumcarbonat und Natriumphosphat[2]), besonders aber eine im vorigen Jahr erschienene Arbeit von Farnsteiner[3]) über die Wirkungen zahlreicher anorganischen Salze auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers. Speziell über die Beeinflussung des Drehungsvermögens von Invertzucker durch Salze finden sich nur vereinzelte Messungen von Wohl.[4]) Die folgende kleine Tabelle giebt die erhaltenen Resultate:

	g Zucker	g Salz	Drehung am Saccharim.	C
mit Wasser zu 100 cbcm aufgefüllt	6.521	1 g KNO_3	—16.2	142.72
	6.521	2.205 g KNO_3	—16.36	142.4
	6.521	$^1/_2$ g KNO_3	—16.25	142.5
	6.521	2.205 g $NaC_2H_3O_2$	— 8.10	142.4

[1]) Ann. chim. phys. [3] **11**, 82; **29**, 341, 430; **59**, 229.
[2]) Aus Landolt, d. opt. Drehungsvermögen, S. 209 f.
[3]) Dissertation, Jena 1890.
[4]) Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie, Bd. 38, S. 768.

Hierin bedeutet C die aus der Drehung für den Nenner der Clerget'schen Inversionsformel $\frac{S.\ 100}{142.7 - {}^1/_2\, t}$ berechnete Konstante. Die Salze haben demnach eine geringe Veränderung dieser Zahl hervorgebracht.

Bei dem Rohrzucker, sowie den meisten anderen Zuckerarten ist sodann der Einfluss von Basen, namentlich Kalk- und Barythydrat, wie auch von Säuren erforscht worden; es unterscheiden sich aber diese Arbeiten von denen von Müntz etc. dadurch wesentlich, dass man einerseits in den Lösungen der Zuckerarten mit Basen die Existenz chemischer, salzartiger Verbindungen (wie der Saccharate beim Rohrzucker, der Glycosate beim Traubenzucker) von vornherein annahm, und dies wurde vielfach durch die Darstellung solcher Verbindungen bestätigt; andererseits ist die Wirkung der Säuren auf den Zucker häufig als eine Zersetzungsreaktion angesehen worden.

Alle genannten Arbeiten bis auf die von Farnsteiner dienten rein praktischen Zwecken; sie bieten deswegen keine zusammenhängenden und vergleichenden Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Salze in verschiedenen Mengenverhältnissen etc. dar, weitere Schlüsse können daher aus ihnen nicht gezogen werden. Umfassenderes Material ist zuerst von Farnsteiner zusammengetragen worden, und mit diesen Mitteln gelang es, einfache Beziehungen zwischen den Änderungen der spezifischen Drehung des Rohrzuckers und den Molekulargewichten der einwirkenden Salze nachzuweisen.

Die vorliegende, auf Anregung des Herrn Geh. Rat Professor Dr. Landolt im chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführte Arbeit hat zum Zweck, die Wirkung einer grösseren Anzahl der verschiedensten Salze auf das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers, eines Gemisches von Dextrose und Lävulose zu gleichen Teilen zu untersuchen. Im besonderen soll ermittelt werden, ob einfache Beziehungen zwischen den Wirkungen verschiedener Salze in gleichen procentischen Mengen existieren; sodann werden die Wirkungen eines Salzes in verschiedenen procentischen Mengen miteinander verglichen werden.

Der Kürze halber soll im folgenden der Invertzucker als einheitliche Substanz angesehen werden.

Die Beeinflussung des Drehungsvermögens aktiver Verbindungen durch inaktive Substanzen lässt sich leicht auf zwei Wirkungsweisen derselben zurückführen:

A. Spezifische Wirkung des Lösungsmittels.

Dieselbe lässt sich als eine Reaktion auffassen, welche zur Bildung von Additionsprodukten aus dem aktiven und dem inaktiven Bestandteil (z. B. Invertzucker und Salz) führt; oder als eine molekulare Wirkung des inaktiven Bestandteils auf den aktiven. Sind mehrere inaktive Körper zugegen, so kann in beiden Fällen eine Komplikation dadurch eintreten, dass ein inaktiver auf den anderen wirkt (dies ist auch die Grundlage der Hypothese von der Wasserentziehung).

Bevor diese Annahmen einer Prüfung unterzogen werden, muss der zweiten Wirkungsweise des inaktiven Bestandteils in einer optisch-aktiven Lösung, die als Wirkung der Masse desselben bezeichnet werden kann, hier bereits eine kurze Erwähnung geschehen, und zwar insoweit, als die chemische oder molekulare Wirkung des Lösungsmittels von derjenigen der Masse der zusammenwirkenden Stoffe abhängig ist. Zunächst denkt man sich die Masse der gesamten inaktiven Bestandteile der Lösung in Wirksamkeit; soll aber der Einfluss der Masse jedes einzelnen inaktiven Stoffes berücksichtigt werden, so muss man in gewissen Fällen auch die komplicirten Nebenwirkungen in Rechnung bringen, welche die inaktiven Stoffe auf bereits gebildete Verbindungen aktiver und inaktiver Bestandteile ausüben, (z. B. werden die Doppelverbindungen von Weinsäure und molybdänsauren Salzen durch überschüssiges Salz zersetzt [s. S. 5]).

Die oben genannten Hypothesen über die chemische oder molekulare Wirkung der inaktiven Stoffe sind in der That aufgestellt; besonders ist die Existenz von Doppelverbindungen zwischen aktivem und inaktivem Bestandteil von vielen Forschern angenommen worden. Biot, dessen Arbeiten über das Drehungsvermögen des ternären Systems Weinsäure-Wasser-Borsäure in der Gründlichkeit der Untersuchung unübertroffen sind, stellte wohl zuerst diese Ansicht auf, aber, wie es scheint, mehr deswegen, weil sie bei dem damaligen Stande der Wissenschaft am geläufigsten war, als auf Grund positiver Ergebnisse. Es wurde in der Folge

dem Gegenstand wenig Beachtung geschenkt; erst in der neuesten Zeit haben die sehr eingehenden Arbeiten von Gernez[1]), sowie die von Přibram[2]) über diese Verhältnisse einiges Licht verbreitet.

Gernez untersuchte die Einwirkung molybdän- und wolframsaurer Salze auf das Drehungsvermögen der Wein- und Äpfelsäure. Es wurden folgende Salze angewendet: Molybdänsaures Ammon, Magnesia und Lithion, ferner wolframsaures Natron und Kali. Zeichnete man die erhaltenen Drehungen für Lösungen von Wein- oder Äpfelsäure mit einem dieser Salze in ein rechtwinkliges Koordinatennetz ein, so ergaben sich Kurven, welche sämtlich ein oder mehrere Maxima besassen. Jeder Maximalwert für die spezifische Drehung ist nach Gernez ein Merkzeichen für die Existenz einer Doppelverbindung der Weinsäure mit dem entsprechenden Salz, welche Verbindung in Lösungen mit geringerem Salzgehalt durch die überschüssige Weinsäure noch unerkennbar gemacht ist, in Lösungen mit grösserem Salzgehalt durch den Überschuss von Salz bereits wieder zersetzt sein soll. Die letztere Erscheinung beweist übrigens die Bedeutung der Masse der inaktiven Stoffe für den Effekt der Affinität (s. oben S. 4). — Den Maximalpunkten der Kurven entsprechen sehr einfache Verhältnisse der Äquivalente von Wein- und Äpfelsäure zu denen der Salze, in jedem Falle kommt einmal das Verhältnis 1 Äq. Säure zu 1 oder 2 Äq. Salz vor. So schloss Gernez aus den spezifischen Drehungen der Lösungen auf die Existenz der Verbindungen:

$$C_4H_6O_6,\ 2\,Na_2WO_4; \qquad C_4H_6O_6,\ MgWO_4;$$
$$C_4H_6O_6,\ 2\,Li_2MoO_4.$$

Bei manchen Lösungen, namentlich bei denen mit Äpfelsäure, besass die Kurve mehrere Maxima und auch Minima; bei stärkerem Salzzusatz kehrte sich die Drehungsrichtung geradezu um. Darnach scheinen in solchen Lösungen sich gegenseitig begrenzende Bildungs- und Zersetzungsreaktionen vor sich zu gehen.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 783, **105**, 805, **106**, 1527, **108**, **109**, **151** und 769, sowie Mémoires de la société philomatique à l'occasion du centenaire de sa fondation 1888.

[2]) Sitzungsbericht d. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1888, 97 II b, S. 375 ferner Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 20, 1840.

Diese Ergebnisse lassen wohl keinen Zweifel, dass Doppelverbindungen, wie sie Gernez annimmt, in den untersuchten Lösungen thatsächlich existieren; es ist dies aber auch vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet nicht besonders auffallend, da bekanntlich die Weinsäure mit zahlreichen Metallverbindungen zu komplicirten Doppelverbindungen sich vereinigt.

Die Versuche von Gernez sind an Lösungen ausgeführt worden, die zwei inaktive Verbindungen, Salz und Wasser, enthielten. Die einfachen Beziehungen zwischen Drehungswinkel und Gehalt an molybdänsauren und anderen Salzen, welche sich als Resultate ergeben haben, legen dann auch die Auffassung nahe, dass der anderen noch gegenwärtigen inaktiven Verbindung, dem Wasser, keine oder nur geringe Wirkung auf den Drehungswinkel in diesem Falle zuzuschreiben ist. Man hat dann die Gernez'schen Lösungen nur als einige ausnahmsweise durchsichtige Fälle ternär zusammengesetzter Lösungen anzusehen.

Die anderen Erklärungsweisen für den Einfluss inaktiver Verbindungen auf das optische Drehungsvermögen haben in der Regel Lösungen mit nur einer dieser Substanzen im Auge, die erste Stelle nehmen unter ihnen die wässrigen Lösungen ein. Es wird nun behauptet, dass auch hier sich der aktive Körper mit dem inaktiven zu lockeren Verbindungen vereinigt, welche bei Anwesenheit von Wasser also Hydratverbindungen sind.[1]) Diese Ansicht ist ohne weiteres annehmbar, wenn sich die Werte für die spezifischen Drehungen solcher Lösungen bei einer graphischen Darstellung zu Kurven zusammenstellen lassen, welche einen unstetigen Verlauf haben, oder, wie in dem vorigen Falle, Maxima resp. Minima erkennen lassen, wodurch bestimmte Stadien im Reaktionsmechanismus — die abgeschlossene Bildung bestimmter Verbindungen — markiert werden. Es sind solche Fälle mir nicht bekannt geworden; bei einer stetigen Zu- oder Abnahme der spezifischen Drehungen mit wechselndem Gehalt an Lösungsmittel ist aber die eben vorgeführte Erklärungsweise recht gezwungen. Ebenso verhält sich Přibram ablehnend gegen die Hydrattheorie[2]) und glaubt, sie durch besondere Versuche widerlegt zu haben. Wenn man, so meint er, anerkennen soll, dass in wässrigen Lösungen aktiver Substanzen

---

[1]) Bremer, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas 1884, III, 162, 336.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 1840.

Hydratverbindungen bestehen, so wird man auch annehmen müssen, dass bei einer gewissen Menge Lösungsmittel alle aktiven Einzelmoleküle in Hydratverbindungen übergegangen sind; darnach muss das Drehungsvermögen einer optisch-aktiven Lösung bei immer stärkerer Verdünnung mit Wasser endlich einmal konstant werden. Versuche, mit ausgezeichneten Instrumenten ausgeführt, haben aber ergeben, dass dies nicht der Fall ist, sondern die Änderung des Drehungsvermögens auch beim Fortschreiten zu höchst verdünnten Lösungen nicht aufhört.

Mehr Erfolg verspricht ein anderer Erklärungsversuch. Dieser betrifft vorzugsweise Mischungen von wässrigen Lösungen aktiver Substanzen mit Alkohol, Aceton etc., überhaupt einem stark wasserentziehenden inaktiven Stoff. Es sind von Přibram mehrere Versuche gemacht worden,[1]) welche den bedeutenden Einfluss derartiger Stoffe konstatierten, und der zum Teil auf Wasserentziehung zurückgeführt werden kann. Dies bedeutet nur Koncentrierung des aktiven Stoffs, wodurch bekanntlich der Drehungswinkel und in der Regel auch die spezifische Drehung verändert werden. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, dass solche stark wasserentziehenden Mittel eine Änderung der Molekularstruktur des aktiven Stoffes herbeiführen,[2]) und deswegen sind diese Fälle am besten in die nächstfolgende Kategorie einzureihen; sie geben sich gewöhnlich durch eine starke Änderung des Drehungswinkels nach Zusatz einer geringen Menge des wasserentziehenden Lösungsmittels zu erkennen. Manche Erscheinungen, wie die Depressionen des Drehungsvermögens von Invertzucker durch Zusatz von Alkohol, wie sie die Tabelle auf S. 26 erkennen lässt, werden aber schwerlich allein auf die Wirkung der Wasserentziehung zurückgeführt werden können; sie machen es vielmehr notwendig, noch tiefgreifende physikalische Wirkungen vorauszusetzen.

Von Landolt ist eine Anschauung über die Drehungsänderung der aktiven Stoffe zur Geltung gebracht worden,[3]) die van 'tHoff[4]) zu einer neuen Hypothese der Kontaktwirkung erweiterte. Es wird am Platze sein, die betreffende Stelle in Landolt's Werk (über das optische Drehungsvermögen, S. 59) wörtlich zu citieren:

---

[1]) Ber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1888, 97 IIb, S. 375.
[2]) Přibram, l. c.
[3]) Landolt, d. opt. Drehungsvermögen, S. 59.
[4]) van 'tHoff, Études de dynamique chimique, S. 34 f.

„Es ist denkbar, dass, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz (Terpentinöl) andere Moleküle (Alkohol) treten, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird und zwar in der Weise, dass an jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raum, sowie die Art der Atombewegung sich ändert.“ Diese Anschauungsweise wird gestützt durch zahlreiche Beobachtungen von van 'tHoff über den Einfluss gewisser Medien, in welchen eine chemische Reaktion sich vollzieht, wobei, ohne dass dieses Medium an der Reaktion teilnimmt, doch eine oft erhebliche Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit etc. von ihm ausgeübt wird. Beispiele hierfür sind:[1])

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors ist bei Gegenwart verschiedenartiger Gase sehr verschieden. Ein Zusatz von $^1/_3$ Vol. Schwefelwasserstoff, $^1/_{50}$ Vol. Äther, $^1/_{1000}$ Vol. PH_3 vermag die Reaktion ganz aufzuheben.

2. Die Bildung von carbaminsaurem Ammon aus Kohlensäure und Ammoniak wird durch Wasserdämpfe beschleunigt, dagegen durch Alkoholdämpfe verlangsamt.

Durch diese und andere Beobachtungen van 'tHoff's ist die Existenz einer eigentümlichen Wirkung eines chemisch sonst indifferenten Mediums auf eine chemische Reaktion vollständig bewiesen. Die Erklärung van 'tHoff's führt zu derselben Annahme, welche Landolt bezüglich der Drehungsänderung durch inaktive Lösungsmittel gemacht hat, dass nämlich die Änderung des Mediums (resp. Lösungsmittels) in der Qualität oder Quantität eine geringe Änderung des Gleichgewichts der relativen Lage der Atome in den Molekülen, welche eben von dem Medium beeinflusst werden, zur Folge hat. Van 'tHoff benennt diesen Einfluss mit dem schon früher gebräuchlichen Namen einer Kontaktwirkung. Die Analogie, welche zwischen den van 'tHoff'schen Beobachtungen und den Drehungsänderungen aktiver Verbindungen durch inaktive Lösungsmittel existiert, ist stark genug, um beiden Erscheinungsarten gleiche molekulare Vorgänge unterlegen zu können.

Die Kontaktwirkungshypothese in Anwendung auf die Erscheinungen der spezifischen Rotation ist auch von Přibram[2])

---

[1]) van 'tHoff, l. c. S. 36—38.

[2]) l. c.

aufgenommen worden, welcher sie experimentell zu bekräftigen suchte. Findet nämlich eine Kontaktwirkung zwischen aktiver Substanz und inaktivem Lösungsmittel statt, so wird man annehmen müssen, dass diese auch in ganz verdünnten Lösungen noch thätig ist; daher muss unter solchen Verhältnissen bei fortschreitender Verdünnung noch Drehungsänderung konstatiert werden können. Dieser Nachweis ist Přibram gelungen unter Zuhilfenahme sehr guter Messinstrumente; er wurde gleichzeitig verwendet zur Widerlegung der anderen, oben beschriebenen Anschauungen über die Wirkung der inaktiven Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen.

Diesen Ergebnissen stehen die von Gernez gegenüber, welcher in seinen Lösungen die Existenz von Doppelverbindungen zwischen Weinsäure und gewissen Salzen annimmt, und zwar, wie oben gezeigt wurde, mit Recht. (Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Arbeiten van 'tHoff's sowie Přibram's nur ein Medium (resp. Lösungsmittel) als anwesend voraussetzen; die Beschaffenheit ihrer Theorie erlaubt ihnen aber, dieselbe auf Verhältnisse anzuwenden, in denen zwei Medien (resp. Lösungsmittel) gegenwärtig sind [s. S. 10]). Indessen ist die Ansicht Gernez' nur insoweit annehmbar, als sie die Konstitution der von ihm untersuchten Lösungen betrifft. Das eigentliche Moment, das für die Bildung der Anschauung von Gernez den Ausschlag gab, war der eigentümliche Verlauf der Kurven, zu welchen sich die erhaltenen spezifischen Drehungen, durch Punkte in einem Koordinatensystem bezeichnet, zusammenstellen liessen. Wie die zahlreichen Untersuchungen von Farnsteiner[1]) an wässrigen Lösungen von Rohrzucker mit Salzen, sowie die eigenen, an Invertzucker unter denselben Verhältnissen angestellt, ergeben haben, fehlen hier an den erhaltenen Kurven Maximalpunkte vollständig, auch wenn der Salzgehalt der Lösungen so gross, wie überhaupt möglich, ist; man wird deswegen schon durch die Versuchsresultate gezwungen, eine andere Wirkung der Salze auf den Rohr- und Invertzucker als eine solche, wie sie in den Lösungen von Weinsäure mit molybdän- und wolframsauren Salzen stattfindet, anzunehmen.

Die Hydrathypothese, welche, wie oben (S. 7) nachgewiesen, auch für einfache Lösungen sich als nicht ausreichend erwies, eignet sich ebenfalls nicht zur Erklärung für die Drehungserschei-

---

[1]) Dissertation, Jena 1890.

nungen an den ternär zusammengesetzten Lösungen. Um alle Konsequenzen der Hydrathypothese zu ziehen, müssen in den gemeinschaftlichen Lösungen von Zucker und Salzen in Wasser mehrere Kombinationen von Hydratverbindungen (zwischen Salz und Wasser, Zucker und Wasser etc.) angenommen werden. Es muss dann die Wirkungsweise auf das Drehungsvermögen, wie man sie in Lösungen solcher Zusammensetzung sich vorzustellen hat, im Wesen dieselbe sein, wie bei den einfachen Lösungen in Wasser. Dann ist aber auch Erfordernis, dass die Beziehungen zwischen den Drehungswinkeln und dem zunehmenden Gehalt an Salz sich durch eine unstetige Kurve darstellen lassen müssen. Diese ist in keinem der beobachteten Fälle gefunden worden. Man wird deswegen, um es allgemein auszusprechen, in allen Fällen, wo sich die Beziehungen der spezifischen Drehungen einer optisch-aktiven Verbindung zu dem wachsenden Gehalt an anwesenden inaktiven Stoff durch eine stetige Kurve ohne Maximum (resp. Minimum) darstellen lassen, die Drehungsänderungen auf Kontaktwirkungen im Sinne van 'tHoff's zurückführen dürfen.

Die Versuche, durch welche van 'tHoff seine Hypothese der Kontaktwirkung begründete, hatten untereinander gemeinsam, dass bei jeder Beobachtung nur ein wirkendes Medium zugegen war; auf unser Beobachtungsfeld übertragen, bedeutet dies, dass die Theorie ursprünglich nur für Lösungen einer optisch-aktiven Verbindung in einem inaktiven Lösungsmittel Giltigkeit hat. Wie schon oben angedeutet, ist es aber nicht schwer, auch für komplicirter zusammengesetzte Lösungen mit mehreren inaktiven Lösungsmitteln die Kontaktwirkungstheorie durchzusetzen. Man könnte für solche Fälle die einfache Hypothese aufstellen, dass die Kontaktwirkungen der einzelnen inaktiven Bestandteile additiver Natur sind, also die Gesamtwirkung gleich der Summe der Einzelwirkungen. Dieser Annahme widersprechen indessen viele von mir gemachte Beobachtungen (welche im experimentellen Teil verzeichnet sind); was bei einer gründlicheren Überlegung auch verständlich wird. Es kann sehr wohl neben der Kontaktwirkung zwischen den inaktiven Bestandteilen einerseits und dem aktiven Bestandteil andererseits eine solche zwischen den inaktiven Bestandteilen selbst stattfinden, wodurch die Anziehungskräfte sämtlicher inaktiven Moleküle auf die Atome der aktiven mehr oder weniger modificiert werden.

Vielleicht kann man auch die sog. wasserentziehende Wirkung einer Flüssigkeit auf eine wässrige Lösung, wobei es aber nicht zur Ausscheidung einer festen Substanz kommt, als eine Kontaktwirkung auffassen; ist dies berechtigt, dann sind auch die Fälle, wo Alkohol, Aceton und andere hygroskopische Körper in wässrigen Lösungen aktiver Substanzen gegeben sind, in die Kategorie der zusammengesetzten Lösungen einzubeziehen, in denen chemische Reaktionen nicht, sondern nur Kontaktwirkungen stattfinden.

Schliesslich sei bemerkt, dass im folgenden für die Kontaktwirkung der Name molekulare Einwirkung im Gegensatz zur chemischen eingeführt ist.

B. Wirkung durch die Gewichtsmenge der Lösungsmittel.

Das zweite Moment, welches auf die spezifische Drehung einer aktiven Substanz in Lösung verändernd einwirkt, ist der Einfluss der Menge des Lösungsmittels. Derselbe ist längst bekannt, nur hat man ihn oft nicht scharf genug von dem chemischen resp. molekularen Einfluss getrennt, sondern hat das Produkt beider einfach als Einfluss der Koncentration bezeichnet; besonders bei Lösungen in Wasser ist dieser Ausdruck sehr gebräuchlich. Die Wirkung der Masse ist allerdings, wie in der Natur der Sache liegt, mit dem Einflusse der chemischen Natur des Lösungsmittels immer verbunden, und bei der graphischen Darstellung sowie im Zahlenausdruck ist stets das Produkt beider Wirkungen wiedergegeben. In der Gleichung $[\alpha] = a + bq + cq^2$ bedeutet der Summand $bq + cq^2$ nichts weiter, als das Produkt aus der chemischen und der Wirkung der Masse (q) des inaktiven Bestandteils der Lösung, setzt man in jenem Summanden $q = 1$, so hat man einen Ausdruck für die chemische Wirkung selbst. Da es nun bei Arbeiten, welche die Beeinflussung des Drehungsvermögens durch inaktive Stoffe zum Gegenstand haben, nur auf die Kenntnis der chemischen oder molekularen Wirkung ankommt, so ist die Aufgabe für den Fall, dass ein aktiver Körper mit einem Lösungsmittel gegeben ist, einfach dadurch gelöst, dass man in dem Ausdruck $bq + cq^2$ oder $b_1c + c_1c^2$ (entnommen aus den Gleichungen $[\alpha] = a + bq + cq^2$ resp. $[\alpha] = a + b_1c + c_1c^2$, wo c die Koncentration des inaktiven Lösungsmittels bedeutet), q oder $c = 1$ setzt.

Wesentlich anders muss man verfahren, wenn Lösungen gegeben sind, die aus einem aktiven und zwei inaktiven Stoffen bestehen, und die Wirkung eines dieser inaktiven Stoffe in wachsenden Mengenverhältnissen bestimmt werden soll. Welcher Weg hier einzuschlagen ist, wird unten gezeigt werden.

Die Untersuchungen über Lösungen, die aus einer aktiven und zwei inaktiven Verbindungen bestehen, werden im allgemeinen zwei Richtungen haben:

a) Es sollen die Wirkungen verglichen werden, welche mehrere inaktive Verbindungen auf das Drehungsvermögen ausüben.

Da es sich hier um die Ermittelung der chemischen oder molekularen Wirkung eines inaktiven Bestandteils handelt, so sind alle übrigen Einflüsse in den verschiedenen Lösungen konstant zu halten. Daraus ergibt sich die Vorschrift, die Mengen des gesamten inaktiven Lösungsmittels, sowie der Einzelbestandteile desselben in allen Lösungen gleich zu nehmen. Der Einfluss der Massen ist dann eliminiert. — Diese Art und Weise, die Lösungen zusammenzusetzen, wenn die Einflüsse verschiedener inaktiven Lösungsmittel unter einander verglichen werden sollen, ist längst allgemein als die allein richtige angenommen worden.

War aber die andere Aufgabe gegeben:

b) In einer Lösung mit 2 inaktiven Lösungsmitteln die Wirkung eines derselben in verschiedenen Verhältnissen zur aktiven Substanz zu erforschen, so hat man die Zusammensetzung der Lösungen nicht nach übereinstimmenden Grundsätzen vorgenommen und hat wohl ziemlich in allen darauf bezüglichen Arbeiten den Einfluss der Masse des inaktiven Bestandteils nicht genügend berücksichtigt.

Bei Untersuchungen über den Einfluss von Salzen auf das Drehungsvermögen von Zuckerlösungen liebte man es bisher, die Flüssigkeitsvolumina konstant zu erhalten, gleiche oder verschiedene Mengen Zucker mit verschiedenen Mengen Salz in Wasser zu lösen und zu 100 cbcm aufzufüllen. Ein Beispiel hierfür bietet die Arbeit von Müntz*); es werden hier die Drehungen verglichen, welche die Lösungen von der Zusammensetzung

1. 5 *g* Zucker und 5 *g* *NaCl* } zu 100 cbcm
2. 5 *g* „ „ 20 *g* „ } aufgefüllt

*) Aus Landolt, d. opt. Drehungsvermögen, S. 209.

geben, was offenbar unzulässig ist, da in beiden Lösungen die Mengen des gesamten inaktiven Bestandteils verschieden sind. — Die Bedeutung der Masse war aber damals in den zahlreichen Untersuchungen über den Einfluss der Koncentration auf das Drehungsvermögen einfacher aktiver Lösungen bereits anerkannt, man hätte also auch hier darauf Rücksicht nehmen müssen. — In den Arbeiten von Bodenbender und Steffens wird nicht einmal die Koncentration des Zuckers (Anzahl Gramme in 100 cbcm) konstant gehalten.

In der vorliegenden Arbeit ist bei der Zusammensetzung der Lösungen nach einem Plane verfahren worden, der im folgenden auseinandergesetzt und begründet werden soll.

Die Faktoren, welche zusammentreten zu einer bestimmten Änderung des Drehungsvermögens einer ternär zusammengesetzten Lösung, in welcher der Einfluss steigender Mengen des einen inaktiven Bestandteils zu bestimmen ist, lassen sich durch einen schematischen Ausdruck bezeichnen:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2,$$

wo m_1 und m_2 die Gewichte der inaktiven Bestandteile, c_1 und c_2 die chemischen resp. molekularen Einflüsse der angewendeten Stoffe. Oben war gesagt worden, dass Einwirkung der Masse (=Gewicht) und die chemische oder molekulare Wirkung voneinander nicht zu trennen seien; man kann aber für die letzteren doch einfache, vergleichbare Werte erhalten, indem man sie auf eine Masseneinheit bezieht, etwa 1 Gramm des inaktiven Bestandteils. Dann drückt $m_1 c_1$ den Effekt von m_1 Grammen dieses Stoffes aus. — Es gibt ausserdem noch eine einfachere Darstellungsweise für den Gesamteffekt der Drehungsänderung. Bezieht man die Wirkung auf die ganze Masse der inaktiven Bestandteile $m_1 + m_2 = M$, so wird zu diesem M ein Faktor c treten, welcher den zugehörigen molekularen resp. chemischen Einfluss ausdrückt. Derselbe ist aber nicht gleich $c_1 + c_2$, sondern eine im allgemeinen unbekannte Funktion aller Faktoren m_1, m_2, c_1 und c_2. Man hat also die Gleichung:

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = M \cdot c.$$

Ändert man hierin m_1 um in m_3 und hält m_2 konstant, so geht auch M über in M_1. Zwischen den neuen und den erhalten gebliebenen Werten besteht dann die Gleichung:

$$m_3 c_1 + m_2 c_2 = M_1 \cdot c',$$

da sich mit der Masse m_1 auch c ändert.

Bleibt dagegen M konstant, während man für m_1 und m_2 die Werte m_4 und m_5 wählt, so gestaltet sich die Gleichung unter Berücksichtigung derselben Umstände in die folgende um:

$$m_4 c_1 + m_5 c_2 = M \cdot c.''$$

Die aus den Versuchsbeobachtungen berechnete Änderung des Drehungsvermögens in einer Lösung der vorausgesetzten Beschaffenheit wird nun zunächst durch die Produkte $M \cdot c$, $M_1 \cdot c'$ oder $M \cdot c''$ in den 3 Gleichungen erklärt, denn beide Faktoren dieser Produkte, M und c etc. sind bekannt, M durch die Zusammensetzung der Lösung und c aus dem für die Drehungsänderung erhaltenen Resultat. Die Ausdrücke auf der linken Seite der Gleichungen dagegen sind in vielen Fällen, wie auch den vorliegenden, nicht geeignet zur Deutung der Drehungsänderung, weil in den bezüglichen Gleichungen eines der c, z. B. c_1 unbekannt ist. Für die hier gestellte Aufgabe würde c_1 den molekularen oder chemischen Einfluss eines Salzes darzustellen haben, der in der That durch direkte Versuche nicht ermittelt werden kann, sondern, wie wir später sehen werden, aus den durch die Versuche an ternär zusammengesetzten Lösungen erhaltenen Resultaten erschlossen werden muss.

Die zweite Gleichung enthält auf der rechten Seite das Produkt $M_1 \cdot c'$. Stellt man dasselbe mit $M \cdot c$ zusammen, ferner mit $M \cdot c''$, so ersieht man, dass nur $M \cdot c$ und $M \cdot c''$ miteinander verglichen werden können, nicht aber $M_1 \cdot c'$ mit Mc und Mc''. Das Verhältnis $Mc'' : Mc$ ist dann ein Ausdruck für die Änderung des chemischen, resp. molekularen Einflusses in einer Lösung, wenn man dieselbe mit einer anderen vergleicht, die aus denselben Bestandteilen, aber nach anderen Verhältnissen zusammengesetzt ist, und zwar innerhalb der Grenzen, welche die Gleichung $M \cdot c'' = m_4 \cdot c_1 + m_5 \cdot c_2$ angibt.

Mit solchen Ergebnissen kann man sich vorläufig begnügen. Die Drehungsänderung der Lösung mit der Zustandsgleichung: $m_1 c_1 + m_2 c_2 = Mc$ in die einer Lösung mit der Gleichung: $m_4 c_1 + m_5 c_2 = Mc''$ ist dann auf die Thätigkeit der Gruppe:

$(m_4 - m_1) \cdot c_1 + (m_5 - m_2) \cdot c_2$ zurückzuführen; sie wird aber in der Regel durch eine mehr oder minder beträchtliche Kontakt-

wirkung zwischen den beiden inaktiven Bestandteilen modificiert sein (vergl. S. 10).

Die zur Aufgabe gestellten Untersuchungen haben den Zweck, für die Änderungen des Drehungsvermögens, also einer physikalischen Eigenschaft, Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Die Bedingungen, welche beim experimentellen Arbeiten im Auge zu behalten sind, wenn die Beobachtungen einfache Resultate geben sollen, sind nunmehr entwickelt, man ist also im Stande, die Versuche zweckentsprechend einzurichten und kann für den vorliegenden Fall die bei der Herstellung der Lösungen anzuwendenden Methoden angeben.

Es ist bereits bemerkt worden, dass die vorliegenden Untersuchungen nach 2 Richtungen hin angestellt werden können; es ergeben sich dann die folgenden beiden Aufgaben:

1. Die Wirkungen verschiedener inaktiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen sollen mit einander verglichen werden. — Die Lösungen, welche die in Frage kommenden Verbindungen enthalten, müssen bis auf diese gleiche Bestandteile und gleiche procentische Zusammensetzung haben.

2. Die Wirkungen ansteigender procentischer Mengen desselben inaktiven Lösungsmittels zu bestimmen.

Für die Aufgabe 2 ist nun, wenn man die Nutzanwendung aus den obigen Betrachtungen zieht, die folgende Methode zur Zusammenstellung der Lösungen giltig: Die procentischen Mengen der aktiven Substanz und damit auch des gesamten inaktiven Lösungsmittels müssen in allen Lösungen gleich sein; ist das Gewicht der inaktiven Lösungsmittel zusammen $= m$ und wiegt einer derselben x Gramm, so muss das Gewicht des anderen zu $m - x$ genommen werden. Ein nach dieser Vorschrift hergestelltes Lösungssystem hat den Nachteil, dass die Gewichtsverhältnisse der inaktiven Bestandteile zum aktiven nicht beliebig gewählt werden können, sondern nach einer Seite hin begrenzt sind; ein Maximum besteht für dieselben (z. B. für das Verhältnis von Wasser zu Invertzucker in der vorliegenden Aufgabe); es tritt ein, wenn eine inaktive Substanz allein, also in der Gewichtsmenge m vorhanden ist. Dagegen kann das Gewichtsverhältnis der inaktiven Bestandteile zum aktiven beliebig klein, das Verhältnis der inaktiven Bestandteile unter sich beliebig klein und gross gewählt werden. — Um eine möglichst gründliche Einsicht in die Wirkungen auf

das Drehungsvermögen zu erlangen, wird es sich empfehlen, Lösungen mit solchem Procentgehalt an aktivem Stoff zu wählen, dass für den Grenzfall, wo nur ein inaktiver Stoff vorhanden ist, das Gewichtsverhältnis desselben zum aktiven noch genügend hoch ist, andererseits aber auch ausreichend hohe Drehungswinkel erhalten werden, so dass die Versuchsfehler von keinem wesentlichen Einfluss sind. — Ist aber in den Lösungen eine chemische Reaktion anzunehmen (was im vorliegenden Falle kaum jemals stattfinden dürfte), so wird man zweckmässig die procentische Menge der aktiven Substanz möglichst niedrig wählen, um eine grosse Anzahl der vielleicht entstehenden Doppelverbindungen in Erscheinung treten zu lassen.

In den vorigen Abschnitten wurde die Voraussetzung zu Grunde gelegt, dass nur die Stoffe, aus welchen eine Lösung zusammengesetzt worden ist, aufeinander wirken, dass in einer ternär zusammengesetzten Lösung die molekularen resp. chemischen Wirkungen, welche sich in einer Änderung des Drehungsvermögens offenbaren, nur zwischen den 3 Bestandteilen stattfinden.

Diese Voraussetzung ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit in Wirklichkeit nicht erfüllt, denn gerade wässrige Lösungen, zu denen auch alle hier untersuchten gehören, sollen nicht allein die Stoffe, aus welchen sie zusammengesetzt worden sind, enthalten, sondern zum mehr oder minder grossen Teil Dissociationsprodukte derselben, welche durch die Wirksamkeit physikalischer Kräfte entstanden sind.

Die Dissociationstheorie der Elektrolyte ist ein jüngeres Produkt der physikalisch-chemischen Forschung. Der Grund für sie wurde durch eine Arbeit von van 'tHoff gelegt,[1]) in welcher theoretisch und experimentell eine bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadro'schen Gesetzes bewiesen wurde. Das neue Gesetz lautet: Der osmotische Druck eines Körpers in einer beliebigen Flüssigkeit ist dem Drucke gleich, der bei derselben Temperatur von einem Gase ausgeübt wird, dessen Molekülzahl pro Volumeneinheit mit derjenigen des gelösten Körpers übereinstimmt.[2]) —

---

[1]) van 'tHoff, une propriété générale de la matière dilucé. Archives Néerlandaises pour 1885.

[2]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie I, S. 631.

Obgleich dieses Gesetz von van 'tHoff scharf bewiesen wurde, so dass kein Zweifel an seiner Richtigkeit bestehen kann, sind doch bald eine grosse Zahl Ausnahmen konstatiert worden, so zwar, dass die bezüglichen Körper einen viel grösseren osmotischen Druck zeigten, als von dem Gesetz gefordert wurde. Die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz für einen Körper im Gaszustand erklärt man sich durch die Annahme, dass das Gas im Zustande der Dissociation sich befinde (Beispiel: das Verhalten von Chlor, Brom, Jod etc. bei höherer Temperatur, unter welchem Umstande bei diesen Körpern einfache Atome existieren).

Die Annahme der Dissociation auch auf diejenigen in Wasser gelösten Stoffe auszudehnen, welche Ausnahmen von dem van'tHoff-schen Gesetz bilden, wurde lange Zeit von niemandem unternommen, wohl wegen der Einwände, welche von Seiten der Chemie gegen solche Erklärung sich erhoben haben würden. Diese dennoch notwendige Schlussfolgerung ist zuerst von Arrhenius[1]) gezogen und in der That durch ein umfangreiches experimentelles Material bekräftigt worden. Arrhenius nahm dabei die Erfahrungen zuhilfe, welche in jener Zeit über das elektrische Leitungsvermögen in Wasser gelöster Stoffe gemacht worden waren. Durch die Ergebnisse seiner Untersuchungen glaubt er bewiesen zu haben, dass

1. van 'tHoff's Gesetz für alle Körper gilt,
2. jeder Electrolyt in wässriger Lösung teils aus dissociierten Molekülen, den Jonen, teils aus nicht dissociierten Molekülen besteht; welch' letztere sich bei Verdünnung in dissociierte umsetzen, so dass in unendlich verdünnten Lösungen nur dissociierte Moleküle vorkommen.

Eine vorzügliche Stütze fanden die von Arrhenius aufgestellten Sätze in den gleichzeitigen Untersuchungen von Planck[2]), der aus Erscheinungen ganz anderer Art dieselben Resultate herleitete, zu welchen Arrhenius gelangt war. Planck ging dabei von den eigentümlichen Beobachtungen aus, welche Raoult bei der Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung gewisser Lösungen gemacht hatte. In vielen Fällen konnte Raoult für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 2 Zahlen erhalten, deren eine etwa die Hälfte der anderen ist; eine befriedigende Erklärung

---

[1]) Arrhenius, l. c.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 577.

hierfür vermochte er nicht zu geben. Durch diese Erscheinungen veranlasst, hat Planck einen Satz der mechanischen Wärmetheorie entwickelt,[1]) der einen allgemeinen Ausdruck für die Schlüsse darstellt, welche aus den Beobachtungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung inbetreff der molekularen Konstitution der gelösten Stoffe gezogen werden können; diese Schlüsse stimmen mit den Ansichten von Arrhenius vollständig überein. — Von letzterem, wie auch von Planck ist aber als Bedingung für eine annähernd vollständige Dissociation eines gelösten Stoffes (Elektrolytes) die hinreichende Verdünnung der Lösung erkannt worden; die Abweichungen der gefundenen Werte für das elektrische Leitungsvermögen, die Gefrierpunktserniedrigung etc. von den mit Hilfe der Planck'schen und Arrhenius'schen Formeln berechneten Werten liessen sich häufig auf eine nicht genügende Verdünnung der Lösungen zurückführen.

Es existieren indessen auch zahlreiche, namentlich organische Stoffe (Zucker, Alkohol etc.), die nach Gefrierpunktserniedrigung und Leitungsvermögen in Lösung mit Wasser so gut wie nicht dissociiert sind. Ein solches Verhalten zeigen auch mehrere anorganische Stoffe; so kann aus den optischen Rotationserscheinungen bei den Gernez'schen Lösungen[2]) geurteilt werden, dass die molybdän- und wolframsauren Salze, mit Weinsäure in gemeinschaftlicher wässriger Lösung, in diesem Zustande recht beständig sind und sich mit der Weinsäure verbinden.

Die Arrhenius-Planck'sche Dissociationstheorie ist, obwohl ihre Grundlagen unanfechtbar und ihre Ableitung nach Gesetzen der Thermodynamik vollkommen richtig, dennoch experimentell sehr eingehend geprüft worden (namentlich durch Ostwald); es hat sich dabei die beste Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Theorie und ihren Konsequenzen herausgestellt.

Arrhenius hat darauf hingewiesen,[3]) dass mehrere Eigenschaften von Salzlösungen, welche additiver Natur sind, sich durch die Dissociation der Salze in ihre Jonen gut erklären lassen. Unter additiven Eigenschaften einer Lösung versteht Arrhenius, dass diese in Zahlen gegebenen Eigenschaften als die Summen aus den

---

[1]) Wiedem. Ann. **32**, 499. 1887.
[2]) S. 5.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 640.

Eigenschaften der Bestandteile der Lösung (des Lösungsmittels und der Teile der Moleküle, welche Jonen sind) angesehen werden können; z. B. ist das elektrische Leitungsvermögen einer Salzlösung als die Summe aus den Leitungsvermögen des Lösungsmittels und der beiden Jonen zu betrachten. Das Hervortreten solcher additiven Eigenschaften wurde bei den Versuchen von Arrhenius[1]) durch die Unvollständigkeit der Dissociation häufig gestört; dieser Fall trat, wie nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war, besonders dann ein, wenn die Lösung nicht genügend verdünnt war; denn unter diesen Umständen verliert das Dissociationsgesetz seine strenge Giltigkeit. War diese Bedingung aber erfüllt, so gelang es Arrhenius bei fortgesetzten Untersuchungen[2]) in allen Fällen, wo Elektrolyte in wässriger Lösung vorkamen, eine Anzahl additiver Eigenschaften (Neutralisationswärme, spezifisches Volumen und spezifisches Gewicht, spez. Lichtbrechungsvermögen, namentlich aber das elektrische Leitungsvermögen, die Gefrierpunktserniedrigung und der isotonische Koefficient, letzterer von de Vries bestimmt) durch die Dissociation der gelösten Salze zu begründen.

Von den durch Arrhenius gemessenen sog. additiven Eigenschaften der Elektrolyte in verdünnten wässrigen Lösungen liess das spezifische Lichtbrechungsvermögen in manchen Fällen (bei organischen Säuren) nicht die vorangenommene Beziehung zur Dissociation erkennen. Derartige Fälle sind Veranlassung zu einer besonderen Arbeit von le Blanc[3]) geworden. Man hatte bisher schon nach der Landolt-Brühl'schen Theorie die Atomrefraktionen der einwertigen Elemente, die in allen beobachteten Fällen sich als annähernd gleich für jedes Element erwiesen hatten, als additive Eigenschaften betrachtet. Nach le Blanc zeigen nun die Atomrefraktionen von Chlor (besonders in organischen Verbindungen), ferner von zahlreichen einwertigen Radikalen (der *OH*-Gruppe, NO_2-Gruppe etc.) ein Verhalten, das der oben genannten Theorie nicht entspricht. — Im ganzen betrachtet, konnte in der Arbeit von le Blanc der additive Charakter des Lichtbrechungsvermögens nicht erwiesen werden.

Es liegt nun die Frage nahe, ob die Wirkung von gelösten Stoffen im dissociierten Zustande auf die Eigenschaften des po-

---

[1]) Arrhenius, l. c.

[2]) Ausser Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 640 auch II, S. 491.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. IV, S. 553.

larisierten Lichtstrahles (Drehung durch eine aktive Substanz) sich vielleicht als additiv ausweisen wird, nachdem dieser Nachweis für einen gewöhnlichen Lichtstrahl (Natriumlinie *D*) misslungen ist. Versuche nach dieser Richtung hin sind bereits angestellt worden. Nach Untersuchungen von Přibram,[1]) welche nicht einmal Lösungen mit dissociierten Stoffen zum Gegenstand hatten, wirken auf das Drehungsvermögen der Dextrose Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol umgekehrt proportional ihren Molekulargewichten ein. Ferner sind auch in der oben erwähnten Arbeit von Farnsteiner über Einwirkung von anorganischen Salzen auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers derartige Regelmässigkeiten zum Vorschein gekommen, wenn auch eine allgemeinere Bedeutung für dieselben noch nicht nachgewiesen werden konnte. Die gefundenen Regelmässigkeiten umfassen die Chlormetalle der Gruppe: Kalium, Natrium, Lithium, sowie der alkalischen Erdmetalle Baryum, Strontium, Calcium. Diese Salze sind aber durch ihre zum Teil bedeutende Dissociierbarkeit in wässriger Lösung bekannt. Es kann deswegen a priori angenommen werden, dass von den Jonen der angewendeten Salze eine regelmässige Wirkung auf das Drehungsvermögen, oder, nach der adoptierten Theorie der Kontaktwirkung, welche in den genannten Fällen zur Anwendung kommen kann, eine regelmässige verändernde Wirkung auf die Struktur des aktiven Moleküls ausgeht. — Indessen ist zu erwarten, dass die Auswertung dieser Einflüsse mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden sein wird, welche darin begründet sind, dass die molekulare Konstitution der in Wasser gelösten Salze durch die Gegenwart von Nichtelektrolyten (wozu auch Invertzucker gehört) wesentlich beeinflusst wird.

Überblickt man noch einmal den Inhalt aller vorhergegangenen Abschnitte, so ersieht man, dass alle Anschauungen, welche bisher über die qualitativen und quantitativen Verhältnisse bei optisch-aktiven Lösungen, besonders den ternär zusammengesetzten bestanden, dargestellt worden sind. — Es ist gesprochen worden von den Vorstellungen, welche man über die Beschaffenheit der Wirkung inaktiver Lösungsmittel auf inaktive Stoffe entwickelt hat. Ferner wurde ausführlich behandelt, welcher Einfluss der Quantität der inaktiven Stoffe zukommt. Auf diesen Untersuchungen

---

[1]) Vergl. S. 7.

fussend sind dann die Bedingungen aufgestellt worden, welche bei der Zusammensetzung der polarimetrisch zu untersuchenden Lösungen im Auge zu behalten sind, sei es nun, dass man die Wirkungen zweier verschiedenen inaktiven Stoffe auf das Drehungsvermögen unter denselben Mengenverhältnissen vergleichen, oder die Wirkung eines inaktiven Stoffes unter verschiedenen quantitativen Verhältnissen kennen lernen will. — Hieran schloss sich eine Besprechung des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse über die chemisch-statischen Verhältnisse der Lösungen. Dadurch wird eine Untersuchung in die Wege geleitet, ob die auf verschiedene Weise erschlossenen molekularen Zustände mancher Salze in Lösung auf das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers etc. in einer besonderen Weise wirken. Weil aber gefunden wurde, dass die molekularen Zustände, über die etwas ausgesagt werden kann, von mancherlei Umständen, insbesondere der Koncentration der Lösung abhängig sind, so kann aus dieser Kenntnis für die vorliegende Arbeit in der Hinsicht Nutzen gezogen werden, als man dadurch veranlasst wird, eine besondere Versuchsanordnung und Auswahl der Lösungen vorzunehmen, um am sichersten und schnellsten zugleich zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen. Die S. 15 entwickelten Aufgaben erweitern sich dann, so dass für die Anordnung der Versuche und die Zusammensetzung der Lösungen folgende Vorschriften gegeben werden müssen:

A. Versuche, betreffend die Wirkung eines Salzes in verschiedenen Mengenverhältnissen auf das Drehungsvermögen.

1. Die Zusammensetzung der Lösungen: Das Gesamtgewicht aller Lösungen einer Versuchsreihe muss konstant bleiben, ebenso das Gewicht des aktiven Bestandteils. — Es sind Lösungen mit solchem Gehalt an Invertzucker und Salz anzuwenden, dass die Versuchsfehler im Verhältnis zu den gemessenen Grössen so gering sind, dass die event. Regelmässigkeiten nicht durch diese Versuchsfehler verdeckt werden.
2. Die Versuchsanordnung: Es sind Lösungen mit so geringem Gehalt an Salz, wie er unter Berücksichtigung von Vorschrift 1 eben noch zulässig ist, zu untersuchen, um die Wirkung der Jonen des Salzes auf das Drehungsvermögen möglichst genau bestimmen zu können; sodann Lösungen mit ansteigenden Mengen des Salzes, soweit dies noch ge-

löst wird, resp. die Lösung noch zur Beobachtung geeignet ist (dies bezieht sich auf farbige Lösungen).

B. Versuche, betreffend die Wirkung verschiedener Salze in gleichen Mengenverhältnissen.

1. Die Zusammensetzung der Lösungen: Für die verschiedenen Lösungen müssen gleiche Gewichtsmengen des aktiven und des gesamten inaktiven Bestandteils genommen werden. — Man wird zweckmässig die Versuche unter A so einrichten, dass in jeder Lösungsreihe je eine Lösung vorkommt, die gleiche Zusammensetzung besitzt wie eine entsprechende in einer anderen Reihe; man hat dann zur Bearbeitung dieser Aufgabe keine besonderen Untersuchungen notwendig.
2. Die Versuchsanordnung: Es kommen in der Hauptsache die Wirkungen der freien Jonen, sowie der Salzmoleküle in Betracht. Man wird deswegen, um die Jonenwirkungen vergleichen zu können, Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz, beim Vergleichen der Wirkungen von Molekülen aber im allgemeinen Lösungen mit hohem Procentgehalt zu untersuchen haben.

In dem folgenden Abschnitt, welchen ich aus mehreren Gründen selbständig behandeln zu müssen glaubte und deswegen zwischen den allgemeinen und den experimentellen Teil gestellt habe, soll die Frage behandelt werden, ob es möglich ist, allgemeine Gesetze über die Zusammenwirkung zweier inaktiven Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen eines aktiven Stoffes aufzustellen, oder, anders ausgedrückt, das Drehungsvermögen eines ternären Lösungssystems mit einem aktiven Stoff aus den Zahlen des Drehungsvermögens, welche jedes der beiden inaktiven Lösungsmittel mit dem aktiven Stoff gibt, wenn der andere inaktive Bestandteil als fehlend gedacht wird, herzuleiten.

Die Frage ist bereits einmal behandelt worden und zwar von Biot.[1]) Dieser Forscher hat, wie auch schon oben[2]) erwähnt, die Beeinflussung des Drehungsvermögens der Weinsäure in wäss-

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. 3ème série, vol. 59, p. 243 f.

[2]) Vergl. S. 2.

riger Lösung durch Borsäure eingehenden Untersuchungen unterzogen, dieselben beschränkten sich aber zunächst auf ein System von 3 Reihen Lösungen, die aus 3 Lösungen von Weinsäure in Wasser durch Zufügen von ansteigenden Borsäuremengen hergestellt waren. Biot versuchte dann lange Zeit vergeblich den allgemeinen Fall von Wein-Borsäurelösungssystemen der Berechnung zugänglich zu machen. Im Jahre 1850 endlich glaubte er eine Lösung dieses Problems gefunden zu haben. Die von Biot angewendete Methode besteht darin, nacheinander Systeme von Weinsäurelösungen in Wasser mit verschiedenen Gewichtsmengen von Borsäure, sowie von Wein-Borsäure (durch Zusammenschmelzen der Bestandteile zu erhalten) mit verschiedenen Gewichtsmengen Wasser in Betracht zu ziehen. „Dieser Kunstgriff der Reduktion ist analog demjenigen, welchen die Mathematiker anwenden, um die Gestalt der gekrümmten Flächen zu studieren, indem man sie durch 2 Reihen von Ebenen schneidet, die parallel unter sich und senkrecht aufeinander gerichtet sind.“ Leider hat Biot die oben citierte Vorstellung nicht weiter ausgebaut, wodurch ihm eine gründlichere Lösung des Problems, namentlich aber dessen praktische Verwendung, von der weiter unten die Rede sein wird, abgeschnitten wurde. Der Gedankengang in seiner Arbeit ist folgender:[1]) Es sind 3 Lösungen $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ gegeben, welche alle 3 Bestandteile und zwar die Borsäure überall in verschiedenem Gewichtsverhältnis S_1, S_2, S_3 zur Weinsäure enthalten. Aus jeder dieser Lösungen werden 3 andere durch Zugabe von 3 verschiedenen Portionen Wasser hergestellt, und zwar in der Weise, dass dieselben 3 Portionen für alle 3 Lösungen verwendet werden. Diese Mengen sind ausgedrückt durch die Verhältnisse n_1, n_2, n_3 des Wassers zur vorhandenen Weinsäure. Man hat somit 9 Lösungen, die in 3 Reihen zu je 3 Gliedern geordnet werden können, mit den folgenden Gewichtsverhältnissen S und n:

1.	$S_1 n_1$	$S_1 n_2$	$S_1 n_3$
2.	$S_2 n_1$	$S_2 n_2$	$S_2 n_3$
3.	$S_3 n_1$	$S_3 n_2$	$S_3 n_3$

---

[1]) Im folgenden ist von der Darstellung Biot's mehrfach etwas abgewichen worden, weil diese zu eingehend ist, als dass ihr ganzer Inhalt wiedergegeben werden könnte.

Die spezifischen Drehungen, welche die Lösungen jeder Reihe geben, stehen mit den Werten von n_1, n_2, n_3 in Relationen, welche sich durch 3 ebene Kurven (Hyperbeln) darstellen lassen. Zeichnet man diese Hyperbeln in ein rechtwinkliges Koordinatennetz ein, so sieht man leicht, dass beim Zusammenstellen der spezifischen Drehungen von den Lösungen $S_1 n_1$, $S_2 n_2$, $S_3 n_3$ und jeder anderen Diagonalreihe in dem obigen Schema sich Beziehungen zwischen den Drehungen und n_1, n_2, n_3 ergeben, die sich ebenfalls durch Kurven (Hyperbeln) darstellen lassen, welche die ursprünglichen 3 Hyperbeln schneiden. Wird die Zahl dieser Hyperbeln vermehrt, indem man die Verhältnisse zwischen Weinsäure und Wasser einerseits, zwischen Wein- und Borsäure andererseits stärker variieren lässt, so wird es auch möglich sein, eine grössere Anzahl von Schnittkurven zu erhalten. Schliesslich ist dann die Koordinatenebene von einer so grossen Zahl sich kreuzender Kurven durchzogen, dass die zwischen den Kurvenstücken befindlichen Flächenräume sehr klein werden; es wird sich also für jeden Punkt der Fläche, welche von den Kurven durchzogen wird, mit grosser Annäherung aus den Gleichungen des Kurvennetzes die Lage berechnen lassen, wenn es gelingt, die Kurve (resp. beide Kurven) aufzufinden, auf der (resp. deren Schnittpunkten) er liegt. Jeder Punkt entspricht der spezifischen Drehung einer Lösung mit dem Verhältnis von Wasser zu Weinsäure n, welches die Abscisse des Punktes darstellt; das Gewichtsverhältnis S (Borsäure zu Weinsäure) ist hier wiedergegeben durch die Lage auf einer der Hyperbeln oder in ihrer unmittelbaren Nähe. Jede Kurve ist durch wenige Punkte (3 im Minimum) bereits gegeben; aber es ist auch eine sehr bedeutende Zahl von Kurven notwendig, um die Fläche in Flächenteilchen zu zerlegen, deren Dimensionen vernachlässigt werden können. Deswegen ist eine übergrosse Zahl von Voruntersuchungen anzustellen, um einen brauchbaren Wert für die spezifische Drehung einer Lösung beliebiger Zusammensetzung zu erhalten. — Die von Biot angewendete graphische Darstellungsweise reicht zu einer gründlichen Lösung dieses Problems überhaupt nicht aus, wie dies auch erkannt zu sein scheint, denn es ist niemals Gebrauch davon gemacht worden. — Vor allem gewährt die Methode von Biot nicht die Mittel, die Aufgabe in ihrer eigentlichen, fundamentalen Bedeutung zu lösen, wie man aus dem Drehungsvermögen einer ternär zusammengesetzten Lösung mit 2 inaktiven Bestandteilen

bei der Kenntnis der Wirkung eines derselben auf das Drehungsvermögen die Wirkung des anderen berechnen kann.

Im folgenden habe ich das von Biot in Angriff genommene Problem von einer neuen Basis ausgehend zu behandeln versucht. Doch muss jetzt schon bemerkt werden, dass eine für jeden beliebigen Fall ternärer Systeme giltige Methode nicht gefunden werden konnte, sondern nur für einen, wahrscheinlich aber häufigen Fall. — Als Bedingungen für die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Lösungen, deren spezifische Drehungen sich nach dieser Methode behandeln lassen, sind die folgenden erkannt worden:

1. In der nachstehenden Entwicklung wird, wie dies schon Biot gethan hat, mit Kurven operiert werden, welche Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Procentgehalt an einem und zwei inaktiven Bestandteilen in einer Anzahl von Lösungen darstellen. Für die Lösungen mit 2 inaktiven Bestandteilen gilt dann die schon mehrfach genannte Bedingung: die procentische Menge des aktiven Bestandteils muss bei allen Lösungen die gleiche sein, die Mengen der inaktiven Bestandteile können innerhalb der dadurch geschaffenen Grenzen beliebig variieren.

2. Es darf keine tiefgreifende chemische Einwirkung der Lösungsmittel auf den aktiven Körper stattfinden. Durch zwei gleichzeitig anwesende inaktive Lösungsmittel können nämlich zuweilen bedeutende Steigerungen des Drehungsvermögens hervorgebracht werden[1]) und Maxima auftreten. Beispiele hierfür bieten besonders die Lösungen der Alkaloide (Narcotin, Cinchonidin, Chinidin etc. in Alkohol und Chloroform), aber auch die Gernezschen Lösungen von Weinsäure mit molybdän- und wolframsauren Salzen.

3. Die inaktiven Bestandteile der Lösung dürfen einzeln die Drehung nicht ganz aufheben. Dieser Fall kommt vor bei Lösungen von Invertzucker in Alkohol, infolgedessen zeigen die Lösungen von Invertzucker mit Wasser und Alkohol bei steigendem Alkoholgehalt Abnahme des Drehungsvermögens. Die folgende Tabelle, enthaltend die Resultate eigener Beobachtungen über die spezifischen Drehungen von Invertzucker, in wechselnden Mengen Wasser und Alkohol unter den bekannten Bedingungen gelöst, lässt erkennen, dass auch bei einem solchen Charakter der Wirkung die Drehungs-

---

[1]) Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1888, S. 205.

änderungen mit steigendem Alkoholgehalt vollkommen stetig sind und eine Kurve ergeben, welche sich als eine Hyperbel ausweist:

Procent-gehalt an Invertz.	Procent-gehalt an Wasser	Procent-gehalt an Alkohol (absolut)	Concentration	Spez.-Gewicht d_4^{20}	Drehungswinkel α_j	Spez. Drehung $[\alpha]_j$
16.44	71.04	12.52	17.159	1.0435	−6.992°	−20.45
16.44	64.78	18.77	16.996	1.0336	−6.328°	−18.67
16.44	58.54	25.02	16.813	1.0228	−5.781°	−17.26
16.44	52.28	31.28	16.583	1.0088	−5.234°	−15.84
16.45	42.88	40.67	16.219	0.9860	−4.648°	−14.38
16.43	33.53	50.03	15.812	0.9623	−3.945°	−12.52
16.43	27.28	56.29	15.538	0.9456	−3.437°	−11.10
16.43	21.02	62.54	15.216	0.9260	−2.969°	− 9.79
16.33	15.44	68.23	14.838	0.9085	−2.422°	− 8.19
16.33	12.36	71.31	14.665	0.8980	−1.836°	− 6.28
16.34	9.24	74.43	14.535	0.8897	−1.211°	− 4.18

(Eine Gleichung aufzustellen ist nicht gelungen, wenn man das Verhältnis von Wasser zum Alkohol als Variable einführt; wird nur eines der Lösungsmittel (Alkohol oder Wasser) berücksichtigt, so erhält man allerdings Gleichungen der gewöhnlichen Form; letzteres Verfahren ist jedoch unstatthaft, weil dem gleichzeitigen Einfluss des anderen Lösungsmittels nicht Rechnung getragen wird. — Der stetige Verlauf der Drehungsänderungen bekräftigt übrigens die schon oben[1]) ausgesprochene Vermutung, dass die Wasserentziehung, die man wohl auch hier annehmen kann, als Kontaktwirkung aufzufassen ist).

Im allgemeinen kann bei dieser Aufgabe nur der Fall in Betracht gezogen werden, wo Kontaktwirkung zwischen dem aktiven und den inaktiven Bestandteilen anzunehmen ist.

---

[1]) Vergl. S. 11.

4. Eine wichtige Bedingung, welche eine grosse Zahl von Fällen ternär zusammengesetzter Lösungen ausschliesst, ist, dass der eine inaktive Bestandteil das Drehungsvermögen des aktiven Stoffs vergrössern, der andere dagegen vermindern muss. Diese Bedingung wird aus dem folgenden verständlich werden.

Nach Ausschluss der genannten Umstände wird es zulässig sein, die Beziehungen zwischen Gehalt an inaktivem Stoff (d. h. dem Produkt aus der Menge und chemischen Eigenschaft) und dem Drehungsvermögen einer ternär zusammengesetzten Lösung als räumliche Kurve darzustellen. Diese Vorstellung hatte wahrscheinlich auch Biot; er brachte sie aber in seinen Arbeiten nicht zum Ausdruck. Die Raumkurve muss in naher Beziehung zu den Kurven stehen, welche die Wirkungen der einfachen Lösungsmittel angeben. Da die Werte für die Drehungsänderung durch die beiden Lösungsmittel successive mit den Drehungsänderungen durch die einzelnen Lösungsmittel fortschreiten, so kann man als einfache Beziehung zwischen den 3 Kurven annehmen, dass die den Einfluss der beiden Lösungsmittel bezeichnende eine Raumkurve ist, zu der die beiden anderen als Projektionskurven in 2 Koordinatenebenen gehören.

Der Einfluss eines inaktiven Stoffes auf das Drehungsvermögen wird durch eine Funktion mit 2 Variabelen wiedergegeben, deren Ordinaten (z) die Werte des spez. Drehungsvermögens, deren Abscissen (x) die procentischen Mengen des inaktiven Lösungsmittels sind. Weiter ist zu erinnern, dass nach den vorangestellten Bedingungen die gleichzeitig einwirkenden Mengen zweier Lösungsmittel in allen Lösungen sich zu M ergänzen müssen. Beträgt also in einer Lösung die prozentische Menge des einen inaktiven Bestandteils x Gewichtsteile, so ist die gleichzeitig anwesende des anderen Bestandteils $= M - x$. Es ergibt sich daraus die Regel, dass man auf der einen Koordinatenachse nicht die gebräuchlichen Zahlen für die Längen der Abscissen (x oder y) einzuführen hat, sondern Werte, welche die Differenzen zwischen der Konstanten M und den veränderlichen Zahlen x oder y sind. Lässt man in den beiden Projektionsgleichungen die Zahlengrösse x wachsen, so wird der absolute Wert für die eine Abscisse (x) immer grösser, für die andere, $M - x$ immer kleiner; die eine Abscisse verschwindet für $x = 0$, die andere für $x = M$, wo dann nur noch der eine inaktive Bestandteil in der procentischen Menge M vorhanden ist. — Die Funktion zwischen dem Drehungsvermögen und der procentischen

Menge des einen inaktiven Bestandteils x wird im allgemeinen durch die Beziehungsgleichung $z = a + bx + cx^2$ ausgedrückt; in diese Form müssen auch die Gleichungen der Projektionskurven gebracht werden können.

Der Einfluss zweier Lösungsmittel lässt sich nur durch eine Gleichung zwischen 3 Variabelen bezeichnen, wo x und y die procentischen Mengen der Lösungsmittel, z die spezifische Drehung der entsprechenden Lösung. — Eine Beziehung zwischen 3 Variabelen kann analytisch nur durch eine Fläche dargestellt werden, nicht durch eine Raumkurve, welche ihrerseits durch die Gleichungen der Projektionen oder durch zwei andere Beziehungsgleichungen der Koordinaten angegeben wird. — Die Schwierigkeiten, welche aus diesen Eigenschaften der Raumkurven für die Lösung des vorliegenden Problems entspringen könnten, lassen sich beseitigen, wenn man die verlangte Beziehungsgleichung zwischen x, y und z durch eine sehr schmale Fläche darstellt, welche aus der ganzen durch die Gleichung ausgedrückten durch zwei parallele Schnitte erzeugt ist; dadurch entsteht ein sehr schmales Flächenstück, welches dem partiellen Flächendifferential zu vergleichen, wenn auch nicht mit ihm identisch ist. Für einen solchen schmalen Flächenteil gilt selbstverständlich dieselbe Gleichung, wie für die ganze Fläche; man wird schliesslich die Ausdehnung des ersteren so unbedeutend annehmen können, dass die Projektionskurven auf den einzelnen Koordinatenebenen aufeinander fallen.

Eine beliebige krumme Fläche wird durch beliebig orientierte Ebenen in ganz verschiedenen Kurven geschnitten. Wählt man unter den Schnittebenen nur diejenigen aus, welche auf einer Koordinatenebene, xy, senkrecht stehen, so brauchen auch in diesem Falle die Schnittkurven (Mediankurven) nicht untereinander gleich zu sein. Es soll nun hier vorausgesetzt werden, dass die Kurve, welche die Wirkungen der beiden inaktiven Stoffe darstellt, eine geradlinige Projektion auf der xy-Ebene besitze, d. h. eine Kurve einfacher Krümmung sei. Jedenfalls ist die Wirkung der beiden inaktiven Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen durch eine solche Kurve vollständig bezeichnet; es kann keine Eigentümlichkeit der Wirkungsweise gefunden werden, welche eine doppelt (oder mehrfach) gekrümmte Kurve anzunehmen forderte.

Es seien also die Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und dem Gehalt an zwei inaktiven Stoffen in den Lösungen durch

eine Kurve einfacher Krümmung dargestellt; man wird alsdann eine Fläche zu suchen haben, deren Median-Schnittkurven (entstehend durch Schnittebenen, die auf der xy-Ebene senkrecht) alle untereinander gleich sind, so dass für verschiedene Paare von Projektionskurven immer eine Raumkurve mit der verlangten Gleichung konstruiert werden kann. Für diesen Zweck eignet sich die Umdrehungsfläche, deren Drehungsachse mit der z-Achse znsammenfällt und welche die folgenden Gleichungen besitzt: $x^2 + y^2 + z^2 = F(z)$ oder $x^2 + y^2 = [\varphi(z)]^2 + [\psi(z)]^2$, wo $\varphi(z)$ und $\psi(z)$ die Gleichungen der Projektionskurven bezeichnen. Dieselben Gleichungen gelten auch für die oben erwähnten sehr schmalen Flächenstreifen, die als Linien (Meridiane) angesehen werden mögen. Der Meridian kann unzählig viele Lagen zu den x- und y-Achsen einnehmen, ohne dass seine Gleichung sich ändert; eine jede dieser Lagen kann durch den Winkel beurteilt werden, welchen die xy-Projektion des Meridians mit der x- oder y-Achse bildet; entsprechend seinen verschiedenen Lagen wird also der Meridian auch unendlich viele Projektionen auf den xz und yz-Ebenen haben. — Anders gestaltet sich die Sache, wenn eine Projektionskurve gegeben ist, dann ist die Lage des Meridians sofort fixiert, und man erhält mit Hilfe der Gleichung des letzteren auch die andere Projektion. Ebenso ist es möglich, den Meridian, d. h. die Raumkurve zu konstruieren, wenn die Projektionskurven gegeben sind, eine Aufgabe, welche in mathematischer Form das vorliegende Problem ausdrückt.

Man hat also zwei rein mathematische Aufgaben zu lösen, deren erste ist: Eine Raumkurve (zweiten Grades) und eine Kurve in der xz-Ebene (ebenfalls zweiten Grades) sind gegeben; es soll die Lage der Raumkurve in dem Winkelraum zwischen den Ebenen xz und yz ermittelt werden; sodann die Projektionskurve in der yz-Ebene. — Um den Entwicklungsgang kurz anzudeuten, so muss zuerst der Winkel zwischen der xy-Projektion und der x-Achse bestimmt werden, oder vielmehr eine Funktion desselben; dies geschieht dadurch, dass man das Verhältnis von Linien nimmt, deren Längen mit Hilfe der Raum- und der gegebenen ebenen Kurve erhalten werden.

Als allgemeine Gleichung für die Raumkurve dürfte sich für den vorliegenden Fall am meisten die folgende empfehlen: $x^2 + y^2 = [\varphi(z)]^2 + [\psi(z)]^2$, welche die Beziehungen zu den Projektionskurven direkt zum Ausdruck bringt.

Die Beziehung zwischen spezifischer Drehung und der procentischen Gewichtsmenge einer inaktiven Substanz wird gewöhnlich durch die Formeln $z = a + bx + cx^2$ oder $z = a + \frac{bx}{x + c}$ wiedergegeben, wo x stets den Prozentgehalt bezeichnet. Es ist nun oben bemerkt worden, dass nach den Bedingungen, unter denen die vorliegende Aufgabe eine Bearbeitung zulässt, in diesen Gleichungen die Menge des einen inaktiven Bestandteils die Abscisse $M - x$ erfordert, wobei M, die gesamte inaktive Gewichtsmenge, gleich 100 gesetzt werden soll. Die aktive Menge bleibt für alle x konstant $= i$, so dass das Verhältnis vom aktiven zu einem inaktiven Stoff zwischen den Grenzen $\frac{i}{0}$ und $\frac{i}{100}$ variieren kann. Die Mengen des einen inaktiven Lösungsmittels werden also im Koordinatensystem auf der y-Achse mit x bezeichnet, wo x vom 0-Punkt an gerechnet die Werte 0 bis 100 durchläuft, die Gewichtsmenge des anderen auf der x-Achse statt durch x durch $\mathbf{100} - x$, wobei der 0-Punkt dem Gehalt 100 entspricht. Durch die Substitution von $100 - x$ anstatt x wird der Verlauf der Kurve, welche zu der Gleichung $z = a + bx + cx^2$ etc. gehört, wesentlich beeinflusst. Während diese z. B. in der Form $z = a + bx + cx^2$ vom 0-Punkt des Koordinatensystems an abfiel, steigen jetzt dessen Werte vom 0-Punkt an und umgekehrt. — Es möge, um die folgende Entwicklung etwas bestimmter zu gestalten, der 1. Fall festgehalten werden; dann muss nach einer der vorausgenannten Bedingungen (4) die andere Projektionskurve auch mit steigenden x ansteigende Werte für das Drehungsvermögen enthalten.

Durch die Änderung des Verlaufes der Kurve wird aber auch die Gleichung vollständig umgeformt, man könnte etwa die folgende wählen: $a + bz + cz^2 = 100 - x$. Wie sich durch eine besondere Untersuchung herausgestellt hat, würde bei dieser Annahme für die andere Projektionskurve, deren Gleichung eben gefunden werden soll, ein komplicirter Ausdruck: $dz^4 + cz^3 + bz^2 + az + \ldots = y^2$ sich ergeben. Will man diese unbequeme Form vermeiden, so muss man die Gleichung $a + bz + cz^2 = 100 - x$ nochmals umgestalten; es empfiehlt sich die folgende: $(100 - x)^2 = a + bz + cz^2$, die Scheitelgleichung einer Hyperbel. — Dieser Gleichung lässt sich ein bestimmterer Inhalt geben durch die Auswertung der Konstanten a, b und c, welche dadurch erreicht wird, dass man die (gemessenen)

spezifischen Drehungen von Lösungen bekannter Zusammensetzung in die Gleichung einsetzt und aus mindestens 3 der so entstandenen neuen Gleichungen die Konstanten a, b und c ausrechnet. Konstante a, welche in der Beziehungsgleichung $z = a + bx + cx^2$ gewöhnlich die spezifische Drehung der reinen aktiven Substanz bezeichnet, wird am besten durch direkte Messung ermittelt. In der Gleichung $(100 - x)^2 = a + bz + cz^2$ drückt a das Drehungsvermögen der am meisten verdünnten Lösung mit der Gewichtsmenge 100 des inaktiven Lösungsmittels aus; es wird hier ebenfalls vorteilhaft a direkt bestimmt. Die Konstanten b und c können dann aus einer beliebig grossen Zahl von Drehungsmessungen an Lösungen beliebiger Zusammensetzung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. Hierbei ist es aber notwendig, z aus der Gleichung $a + bz + cz^2$ auszurechnen, und man erhält den Wert: $z = -\frac{b}{2c} \pm \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a - (100 - x)^2}{c}}$. Legt man diesen Ausdruck der Berechnung zu Grunde, so ist dieselbe mit grossen Schwierigkeiten verbunden; deswegen ist die folgende Methode zur Auswertung der Konstanten empfehlenswerter. Wenn $(100 - x)^2 = bz + cz^2$ eine Kurvengleichung bezeichnet, wo x die Abscissen, z die Ordinaten, so bedeutet die Formel $z^2 = a_1 + (100 - x)\,b + c\,(100 - x)^2$ eine andere Kurve, in der nur die Koordinatenachsen vertauscht sind; bei einer entsprechenden Lage ist die Form der Kurve genau übereinstimmend mit der vorigen, und, was wichtig ist, die Konstanten sind bis auf a die gleichen. z und $100 - x$ haben in der neuen Formel ihre Bedeutung beibehalten. Die Konstante a kann, wie oben gesagt, direkt bestimmt werden, b und c sind dann mittelst der Gleichung $z^2 = a_1 + b\,(100 - x) + c\,(100 - x)^2$ zu erhalten; es gelingt dies sehr leicht nach der Methode der kleinsten Quadrate.

In der Formel $(100 - x)^2 = a + bz + cz^2$ sind die Konstanten in absoluten Zahlen gegeben; die Vorzeichen derselben werden bei der Berechnung bestimmt, wenn man den Drehungswinkel mit dem ihm zukommenden Vorzeichen einführt (also bei Invertzucker mit negativem).

Was die Gleichung der anderen Projektionskurve (welche den Einfluss des anderen inaktiven Bestandteils auf das Drehungsvermögen darstellt) anbetrifft, so soll für diese ebenfalls eine Form: $x^2 = a' + b'z + c'z^2$ angenommen werden. Die Konstanten dieser

Gleichung sind, wie später gezeigt werden wird, aus den Gleichungen der anderen Projektions- und der Raumkurve abzuleiten. Die Konstante a' kann aber auch hier direkt gefunden werden, für $x = o$ wird $z = a'$, d. h. a' ist das Drehungsvermögen der reinen aktiven Substanz. Nun müssen sich die Projektionskurven auf der z-Achse in einem Punkte treffen, die beiden Projektionsgleichungen geben aber, wenn die Abscissen verschwinden, verschiedene Werte für z, a und a'; a' das Drehungsvermögen der reinen aktiven Substanz, a das einer verdünnten Lösung desselben. Nach früheren Voraussetzungen soll nun das Drehungsvermögen der aktiven Substanz in dem Lösungsmittel, dessen Gewichtsmengen durch $100 - x$ bezeichnet werden, kleiner als das der aktiven Substanz selbst sein, also $a < a'$. Daher können die Punkte a und a' auf der z-Achse nur dann auf einanderfallen, wenn die Kurve $x^2 = a' + b'z + c'z^2$ auf der z-Achse um die Strecke $a' - a = \delta$ verschoben gedacht wird, dann erhält man die Gleichung: $x^2 = a' - \delta + b'(z - \delta) + c'(z - \delta)^2$.

Die Form $(100 - x)^2 = a + bz + cz^2$ ist vor allem deswegen erforderlich für die ebene Kurvengleichung, weil in der Gleichung für die Raumkurve die Beziehung zwischen den Koordinaten jeder Projektionskurve in der Form $x = f(z)$ enthalten ist.

Die Gleichung der Raumkurve, allgemein $x^2 + y^2 = [\varphi(z)]^2 + [\psi(z)]^2$, wo $x = \varphi(z)$ und $y = \psi(z)$ die Gleichungen der Projektionskurven, nimmt beim Einsetzen der für letztere entwickelten Gleichungen die Gestalt an:

$$x^2 + y^2 = a + bz + cz^2 + a' - \delta + b'(z - \delta) + c'(z - \delta)^2;$$

da a und $a' - \delta$ in einen Punkt zusammenfallen, so erhält man nach Zusammenziehungen die Gleichung: $x^2 + y^2 = a + Mz + Nz^2$.

Ist nun auf der bekannten Projektionskurve ein Punkt mit den Koordinaten $100 - x_1$ und z_1 gegeben, so erhält man den zugehörigen Punkt der Raumkurve, indem man durch Punkt $(100 - x_1)\, y_1$ eine Ebene parallel der yz-Ebene legt. Diese Ebene trifft die Raumkurve im Punkte $(100 - x_1)\, y_1 z_1$ und schneidet gleichzeitig die Projektionen der Raum-, sowie der ebenen Kurve in der xy-Ebene, beziehungsweise auf der x-Achse ab. Das Verhältnis dieser Projektionen ist eine Funktion des Winkels, unter dem die Vertikalebene der Raumkurve und die xz-Ebene sich schneiden. Die Kenntnis dieses Winkels ist vor allem erforderliche Bedingung,

um die unbekannte Projektionskurve berechnen zu können, es sei dieser Winkel mit ω bezeichnet. Die Projektion der bekannten Projektionskurve ist, da es nur auf die Länge ankommt, gleich x_1 für die Strecke vom 0-Punkt bis zum Punkt $(100 - x_1)\, z_1$, die der Raumkurve von 0 bis $(100 - x_1)\, y_1 z_1 = \pm \sqrt{a + Mz_1 + Nz_1^2}$. Darnach berechnet sich $\cos\omega$ zu $\pm \frac{x_1}{\sqrt{a + Mz_1 + Nz_1^2}}$. Da hier $\angle\, \omega < 90^0$, so ist $\cos\omega$ positiv, also das positive Vorzeichen der Wurzel giltig. Aus dieser Funktion des Winkels ω lassen sich nach den bekannten Regeln alle übrigen berechnen.

Nunmehr kann die Gleichung der noch unbekannten Projektionskurve erhalten werden, indem man die Gleichung der Umdrehungsfläche, welche mit der Raumkurvengleichung übereinstimmend ist, mit der Gleichung derjenigen Ebene zusammennimmt, welche durch den Meridian geht, der mit der Raumkurve zusammenfällt und senkrecht auf der xy-Ebene steht, also die z-Achse in sich enthält. Die Gleichung dieser Ebene ist $y = (100 - x)\,\mathrm{tg}\,\omega$. Aus dieser und der Raumkurvengleichung: $(100 - x)^2 + y^2 (= x^2) = a + Mz + Nz^2$ erhält man durch Elimination von $100 - x$: $y^2 (= x^2) = (a + Mz + Nz^2)\, \sin^2\omega$.

Man erinnere sich, dass die Projektionskurve $x^2 = a' - \delta + b' \cdot (z - \delta) + c' (z - \delta)^2$, die identisch mit der eben erhaltenen ist, in der Weise entstanden gedacht werden kann, dass die Kurve $x^2 = a' + b'z + c'z^2$ auf der z-Achse um die Strecke $a' - a$ nach dem 0-Punkt hin verschoben wird. Die Gleichung: $y^2 (= x^2) = (a + Mz + Nz^2) \cdot \sin^2\omega$ bezieht sich nun auf dieselben Achsen, welche der Raumkurvengleichung zu Grunde lagen; für die zu suchende Projektionskurve sind also die Ordinaten $z - \delta$ vorausgesetzt. Durch die Verschiebung der Kurve: $x^2 = a' + b'z + c'z^2$ sind aber die Konstanten b' und c' nicht geändert worden, nur a' ging in $a' - \delta$ über. Die Gleichung gestaltet sich also um in die folgende: $y^2 (= x^2) = \left(\frac{a' - \delta}{\sin^2\omega} + M (z - \delta) + N (z - \delta)^2 \right) \cdot \sin^2\omega$. Dieselbe drückt den Einfluss des einen der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen aus durch die Konstanten, welche den Gleichungen für die Einwirkungen des anderen Lösungsmittels, sowie für die gemeinschaftliche Wirkung beider angehören. a' ist die spezifische Drehung der reinen aktiven Substanz, M und N stammen aus der

Raumkurvengleichung, ebenso ist a aus der Differenz: $a' - a = \delta$ eine Konstante dieser Gleichung.

Die Diskussion der zuletzt erhaltenen Kurvengleichung kann sich auf eine Eigentümlichkeit beschränken, die aber sehr beachtenswert ist. — Die auf den 3 Koordinatenachsen abgetragenen Strecken beziehen sich nicht auf dieselbe Längeneinheit. Den Koordinaten z und x der gegebenen Projektions- und der Raumkurve liegt wohl die gleiche Einheit zu Grunde; dieselbe gilt aber nicht für die y-Koordinaten, welche der berechneten Projektionskurve angehören. Nach dem oben (s. S. 27) Gesagten müsste man die Menge $100 - x$ des einen inaktiven Lösungsmittels und die gleichzeitig anwesende Menge x (auch durch y zu bezeichnen) des anderen durch gleiche Strecken auf den betreffenden Koordinatenachsen x und y wiedergeben. Wegen der oben gefundenen Beziehung $y = x \cdot \operatorname{tg} \omega$ besteht aber im allgemeinen keine Gleichheit zwischen beiden Koordinaten; es ist vielmehr das Verhältnis derselben durch den Ausdruck $y = x \cdot \operatorname{tg} \omega$ in jedem gegebenen Falle bestimmt.

Die Koordinaten, welche in einer Kurvengleichung als Variabelen fungieren, müssen notwendig auf ein gleiches Mass bezogen werden. Handelt es sich dagegen um Rechnungen mit Kurvengleichungen aus verschiedenen Koordinatenebenen, so ist es nicht allgemein Erfordernis, jeder Kurvengleichung dasselbe Mass unterzulegen, wenn allein Beziehungen zwischen den Kurvengleichungen, nicht zwischen den einzelnen Koordinaten verschiedener Kurven gesucht werden. Dies lässt sich durch ein einfaches Beispiel verdeutlichen: In einem räumlichen Koordinatensystem seien in den Ebenen xz und yz vom Koordinatenanfang aus 2 Graden mit gleicher Richtungskonstante $\operatorname{tg} \varphi = {}^2/_3$ gezogen; die Längen der Koordinaten seien aber in den beiden Koordinatenebenen auf verschiedene Einheiten bezogen, und zwar sei in der xz-Ebene die Einheit $= m$, in der yz-Ebene $= n$. Man denke sich auf jeder der beiden angelegten Linien in gleicher Entfernung vom Koordinatenanfang einen Punkt, dessen Koordinaten $x = 3m$ und $z = 2m$ einerseits, $y = 6n$ und $z = 4n$ andererseits sind. Das Verhältnis der zusammengehörenden Koordinaten ist in beiden Fällen $= {}^2/_3$, obgleich ein Massteil von x und von z für die eine Koordinatenebene mit dem entsprechenden der anderen Ebene nicht zusammenfällt. Wird die Masseinheit für eine gegebene Projektionskurve (in der xz-Ebene) $= 1$ gesetzt, so erhält die gefundene Projektionskurve (in der yz-Ebene) die Einheit

tg ω, worin ω der Winkel zwischen der x-Achse und der xy-Projektion der Raumkurve ist. — Bei jeder Raumkurve bewegen sich die möglichen Werte von tg ω zwischen 0 und ∞; jeder Masseinheit aber entspricht eine besondere Projektionskurve. Daher ist allen möglichen Gewichtsverhältnissen der aktiven Substanz zu dem gesamten inaktiven Lösungsmittel, sowie der grossen Mannigfaltigkeit der anwendbaren inaktiven Stoffe in der oben entwickelten Formel vollkommen Rechnung getragen.

Der Winkel ω gehört zu den Eigenschaften der Raumkurve, wird auch häufig zum Unterscheiden von Raumkurven mit derselben Gleichung, die aber verschiedenartige Wirkungen darstellen, zu verwenden sein.

Die Konstanten, welche in der Gleichung $y^2 (= x^2) = \left(\frac{a' - \delta}{\sin^2\omega} + M(z - \delta) + N(z - \delta)^2\right) \cdot \sin^2\omega$ vorkommen (a', δ, M, N) können sämtlich auf empirischem Wege bestimmt werden. M und N ergeben sich aus der Raumkurvengleichung $x^2 + y^2 = a + Mz + Nz^2$, indem aus mehreren Beobachtungen des Drehungsvermögens an ternär zusammengesetzten Lösungen durch Interpolation M und N berechnet werden. —

Die Aufgabe, welche sich an die eben behandelte naturgemäss anschliesst, lautet, mathematisch gefasst: Aus zwei Kurven in den räumlichen Koordinatenebenen xz und yz die Raumkurve zu berechnen, zu der die eben genannten Kurven als Projektionskurven gehören. Auf das vorliegende Erscheinungsgebiet übertragen, gestaltet sich die Frage folgendermassen: Wie kann die Gesamtwirkung zweier inaktiven Lösungsmittel auf eine aktive Substanz aus den Einzelwirkungen dieser Lösungsmittel berechnet werden?

Die Lösung ist unter Benutzung der vorigen Aufgabe sehr einfach. — Die Raumkurvengleichung $y^2 + x^2 = [\varphi(z)]^2 + [\psi(z)]^2$ enthält die Projektionsgleichungen $\varphi(z)$ und $\psi(z)$ in sich, es bleibt somit nur der Winkel ω zu bestimmen. Dies gelingt dadurch, dass man die Verhältnisse:

$$\frac{x_1}{\sqrt{[\varphi(z_1)]^2 + [\psi(z_1)]^2}} = \cos\omega \quad \text{oder} \quad \frac{100 - x_1}{\sqrt{[\varphi(z_1)]^2 + [\psi(z)_1]^2}} = \sin\omega$$

bildet, wo Zähler und Nenner die Projektionen der Raum- und der ebenen Kurven auf die xy-Ebene sind. Als Masseinheit, welche der Raumkurve zu Grunde zu legen, kann man eine der beiden

wählen, welche sich auf die ebenen Kurven beziehen; von letzteren darf wieder eine beliebig angenommen werden. Aus dieser Grösse lässt sich die andere Masseinheit nach der Formel $y = x \cdot \operatorname{tg} \omega$ berechnen (s. S. 34).

Man hat dann in der Raumkurvengleichung: $y^2 + x^2 = [\varphi(z)]^2 + [\psi(z)]^2$ die Zahlen für z in $\varphi(z)$ oder $\psi(z)$ umzurechnen nach einer der Gleichungen $z = \frac{z'}{\cos \omega}$ oder $z = \frac{z''}{\sin \omega}$, wo z' und z'' die Koordinateneinheiten in beiden Projektionskurven sind, ω der Winkel zwischen der Projektionskurve $x' = \varphi(z')$ und der Raumkurve.

II. Experimenteller Teil.

Die Materialien.

1. Die Herstellung von wasserfreiem Invertzucker ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, deswegen wurde davon Abstand genommen, den Zucker in diesem Zustande zu verwenden. Sehr leicht dagegen sind die Lösungen in Wasser zu erhalten, indem man Rohrzuckerlösungen mit geringen Mengen von Mineralsäuren (namentlich ist Salzsäure geeignet) erwärmt.

Seit langer Zeit schon bestehen Vorschriften zur Bereitung der Invertzuckerlösungen (von Nicol, Clerget), aber es konnten nach diesen Methoden keine Lösungen mit übereinstimmendem optischen Drehungsvermögen erhalten werden; ebensowenig gelang es, die spezifische Drehung des reinen Invertzuckers mit Sicherheit zu bestimmen.

Der Invertzucker ist, wenn er sich in wässriger Lösung befindet, in dem Drehungsvermögen von dem Wassergehalt, der Temperatur und der Menge der von der Darstellung herrührenden Säure in bedeutendem Masse abhängig. Alle diese Einflüsse sind Gegenstand von Untersuchungen geworden; unter ihnen ist besonders eine Arbeit von Gubbe[1]) bemerkenswert. Die Resultate dieser letzteren sind indessen mit bedeutenden Ungenauigkeiten behaftet; fast durchweg wurde der Drehungswert zu niedrig gefunden. Infolgedessen sind auch die für den Einfluss des Wassers etc. gefundenen Formeln nicht gut verwendbar. — Später untersuchte man eingehend den Verlauf der Inversion (Herzfeld[2]) und suchte die Bedingungen festzustellen,

---

[1]) Dissertation, Berlin 1884.

[2]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 38, S. 708.

unter denen man bei der Inversion ein Maximum der Linksdrehung erhält oder die Inversion am vollständigsten ist.

In einer neuen Arbeit von Wohl[1]) sind auch die Reaktionen, welche beim zu lange andauernden Erhitzen der invertierten Lösungen stattfinden (bisher kurz als Zersetzungen bezeichnet) ihrem Wesen nach bestimmt, sodann auch recht brauchbare Vorschriften für die Ausführung der Inversion selbst gegeben worden. Zunächst wurde festgestellt, dass die Inversion in einer koncentrierten Lösung von Rohrzucker um so vollständiger, das beobachtete Maximum der Linksdrehung, das als Mass hierfür gilt, um so höher wurde, je geringer die zur Inversion verwendete Säuremenge war. Für die stark invertierende Salzsäure z. B. ist die auf Zucker erforderliche Säuremenge sehr unbedeutend: 80 Teile Zucker, 20 Teile Wasser und 0.04 Teile Salzsäure geben beim Zusammenschmelzen und darauffolgendem Digerieren in siedendem Wasser einen völlig reinen Invertzucker. — Durch besondere Versuche ist ferner nachgewiesen worden, dass die Veränderungen, welche der Invertzucker beim längeren Erhitzen Seitens der Säure erleidet, nicht in einer Zerstörung bestehen, wie früher angenommen wurde, sondern in einer Kondensation (Reversion). Dabei wird indessen kein Rohrzucker zurückgebildet, sondern die Lävulose zu einem eigentümlichen dextrinartigen Produkt, Lävulosin genannt, umgewandelt.

Die Kondensationserscheinungen sind nur Wirkungen des Säureüberschusses; bei Anwendung so geringer Säuremengen, wie sie eben zur Inversion hinreichen, höchstens 0.01 % auf Zucker, wird die Inversion vollständig, welche Koncentration des Zuckers man auch nehmen mag.

Wohl giebt für die Inversion einer Lösung mit 20 Gewichtsprocenten Rohrzucker folgende Vorschrift:

> 100 g Rohrzucker + 386.25 g aq + 13.75 cbcm $^1/_{10}$ Norm. Salzsäure (enthaltend 0.05 g HCl) sind $1^1/_2$ Stunden auf 95°C. zu erwärmen.

Für die Inversion einer Rohrzuckerlösung mit 40 Gewichtsprocenten Rohrzucker gilt die andere Vorschrift:

> 100 g Rohrzucker + 141.75 g aq + 8.25 cbcm $^1/_{10}$ Norm. HCl (enthaltend 0.03 g HCl) sind $^1/_2$ Stunde auf 95° C. zu erwärmen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, S. 2084 f.

Es wurden zunächst nach der ersten Methode, aus einer 20% Rohrzuckerlösung, Invertzuckerlösungen zu erhalten versucht, die für die nachfolgenden Untersuchungen verwendet werden könnten. Da diese Lösungen aber vielfach nicht genügend koncentriert waren, so wurden sie nach Neutralisation der invertierenden Säure durch die entsprechende Menge Natronlauge unter Zuhilfenahme eines Luftstromes eingedampft, bis der Gewichtsprocentgehalt 40 erreicht war. Um zu ermitteln, ob das nachträgliche Eindampfen nicht schädlich wirkte, wurden Invertzuckerlösungen aus 40% Rohrzuckerlösungen hergestellt, unter Vermeidung des Eindampfens. Dann sind zwei nach beiden Verfahren gewonnene Invertzuckerlösungen zur Herstellung von zwei Reihen von Lösungen verwendet worden, die beide in der Zusammensetzung der Einzellösungen übereinstimmten, nur dass die Hauptlösungen auf verschiedene Weise erhalten waren. Die Drehungen für einige Lösungen dieser beiden Reihen sind in der nachstehenden kleinen Tabelle mit den entsprechenden Gubbe'schen Werten zusammengestellt, wobei die Berechnung mit Hilfe der Gubbe'schen Formel für den Einfluss der Koncentration auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers:

$$[\alpha]_D^{20} = -23.305 + 0.01612\ q + 0.0002239\ q^2$$

ausgeführt wurde. — Der Procentgehalt dieser Lösungen ist durch Abwägen der Bestandteile festgestellt worden (vergl. S. 42).

Procentgehalt an Invertzucker	Spez. Drehung der Lösungen		Spez. Drehung $[\alpha]_D$ (berechnet aus der Gubbe'schen Gleichung)
	aus 20% Rohrzlsg.	aus 40% Rohrlsg.	
16.267	—19.232	—19.676	—20.388
20.646	—19.650	—19.888	—20.616

Die Zahlen für die Drehungen in der zweiten Kolumne sind beide kleiner als die in der dritten, so dass eine fortschreitende Reversion während des Eindampfens auch in neutraler Lösung anzunehmen sein dürfte. Die durch Inversion aus 40% Rohrzuckerlösung dargestellten Lösungen zeigen wiederum wesentlich kleinere spezifische Drehungen, als Gubbe angibt. Die Werte von Gubbe scheinen indessen einen Fehler zu enthalten. Die Lösungen, welche dazu dienten, den Einfluss der Koncentration auf das Drehungsver-

mögen des Invertzuckers zu bestimmen, wurden von Gubbe mit Oxalsäure invertiert, da er gefunden zu haben glaubt, dass diese Säure auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht wirkt. Nach Jungfleisch und Grimbert[1]) soll aber auch die Oxalsäure wie andere Säuren das Drehungsvermögen des Invertzuckers erhöhen.

Während die aus invertierter 20% Rohrzuckerlösung bereiteten Invertzuckerlösungen oft bei gleicher Zusammensetzung recht verschiedene Ablenkungen gaben, befanden sich dieselben bei den aus 40% invertierter Rohrzuckerlösung bereiteten stets in guter Übereinstimmung, wie dies folgende Angaben über die Drehungswinkel (in Graden Ventzke) von Lösungen zeigen, die aus ebenso vielen Inversionsprodukten erhalten sind:

16.27% Invertzuckerlösung		20.65% Invertzuckerlösung
—19.72° V	—19.70° V	—25.85° V
—19.50° V	—19.72° V	—25.70° V
—19.725° V	—19.72° V	—25.75° V
—19.725° V	—19.75° V	—25.75° V

Diese Ergebnisse erweisen, dass durch die angewendete Inversionsmethode wenigstens ein Material von übereinstimmenden Eigenschaften erhalten werden kann, das für die folgenden Untersuchungen brauchbar ist, wenn auch nicht mit voller Bestimmtheit behauptet werden darf, dass es absolut reinen Invertzucker enthält. Begründete Angaben über die Beschaffenheit des Zuckers in der invertierten Lösung zu machen, ist bei dieser Untersuchung überhaupt nicht möglich, ebenso ist es aussichtslos, für das Drehungsvermögen der wasserfreien aktiven Substanz einen brauchbaren Wert zu erlangen, z. B. aus einer Interpolationsgleichung, welche aus den Drehungen einer Anzahl Lösungen verschiedener Koncentration berechnet wird. Die am stärksten koncentrierte Invertzuckerlösung, die zur Verfügung stand, enthielt nur 34,36% Invertzucker.

Da eine Interpolationsgleichung von der bekannten Bedeutung später verwendet werden wird, so ist eine solche für Lösungen von 10 bis 34,36% Invertzucker berechnet worden (nach der Methode der kleinsten Quadrate). Die Interpolationsgleichung lautet:

$$[\alpha]_D^{20} = -18.272 - 0.09985\, p + 0.0009464\, p^2,$$

---

[1]) Compt. rend. 108.

worin p der Procentgehalt an Invertzucker; die Gleichung gilt für $p = 10$ bis $p = 35$. — Die zur Berechnung verwendeten Drehungswerte sind in der nachstehenden Tabelle mit den entsprechenden Gubbe'schen zusammengestellt.

Procentgehalt an Invertz.	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ (berechnet aus der Gubbe'schen Gleichung)	Differenz	$[\alpha]_D$ (berechnet aus der neuen Interpolationsgleichung)
10.00	—19.186	—20.040	—0.854	—19.176
16.27	—19.676	—20.385	—0.709	—19.646
20.65	—19.888	—20.616	—0.728	—19.930
25.00	—20.161	—20.837	—0.676	—20.177
30.00	—20.406	—21.079	—0.673	—20.416
34.36	—20.613	—21.282	—0.669	—20.585

Die Tabelle zeigt, dass die neu gefundenen Werte sämtlich kleiner sind als die Gubbe'schen, und zwar um Beträge, die sich allmälig vermindern, während der Procentgehalt an Invertzucker steigt. Vielleicht treffen bei $p = 100$ die Gubbe'sche Interpolationskurve, sowie die neu berechnete Kurve zusammen. Der Drehungswert für wasserfreien Invertzucker kann aus der gefundenen Gleichung aber nicht bestimmt werden.

Die Inversion des Rohrzuckers wurde nun, gemäss der Vorschrift von Wohl, in folgender Weise vorgenommen: 150 g Rohrzucker wurden in einem 400 cbcm Kolben mit 212.37 g Wasser übergossen und, nachdem etwas vorgewärmt, 12.63 cbcm $^1/_{10}$ Norm. Salzsäure zugegeben, dann der Kolben auf dem Dampfbade auf 93—97° erhitzt. Dieser Temperatur, welche durch ein eingesenktes Thermometer angezeigt wurde, blieb er $^1/_2$ Stunde ausgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung, welche in allen Fällen völlig klar und farblos war, mit 12.63 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge versetzt, um die Säure zu neutralisiren, darauf zur Marke (400 ccm) aufgefüllt. Der Kolben enthielt dann eine Invertzuckerlösung von 34.36 Gewichtsprocenten mit einer geringen Menge Kochsalz, 0.072 g, deren Einfluss auf das Drehungsvermögen vernachlässigt werden konnte. Das Drehungsvermögen dieser Lösung

war zu — 20.613 beobachtet worden, die Dichte 1.1467. — Die nach dem eben beschriebenen Verfahren gewonnene Lösung wurde als Hauptlösung zur Herstellung der Einzellösungen verwendet, die bei Zusammensetzung der Versuchslösungen zur Verwendung kamen. Zu dem Zwecke wurden immer gleiche Portionen (25 cbcm) der Hauptlösnng entnommen und in 25 cbcm-Kölbchen abgewogen. Dieselben waren mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen und innen paraffiniert, um das Haftenbleiben von Flüssigkeitsteilchen beim Ausgiessen zu verhindern; wurde hierbei vorsichtig verfahren, so konnte in der Regel der ganze Inhalt entleert werden, ohne dass wägbare Tropfen zurückblieben. Durch diese Hilfsmittel gelang es, die vorausgesetzte Invertzuckermenge mit der grössten Sicherheit zur Versuchslösung zu bringen.

Die Invertzuckerlösungen zeichnen sich durch die Eigentümlichkeit aus, dass das Drehungsvermögen der frisch bereiteten niedriger ist als das der älteren Lösungen. Dieses Verhalten konnte man denn auch bei den hier untersuchten Lösungen erwarten; deswegen wurde es für notwendig erachtet, dieselben nach der Bereitung längere Zeit (gewöhnlich wenigstens 12 Stunden) stehen zu lassen, ehe die Drehungswinkel gemessen wurden. Der grösseren Sicherheit wegen sind noch besondere Versuche unternommen worden, um zu ermitteln, ob nach dieser Zeitdauer die endgiltigen Drehungen eingetreten wären.

2 Lösungen der Zusammensetzung:

1. 16.27% Invertzucker, 13.77% $MgCl_2$,
2. 20.65% „ 9.75% „

gaben folgende Drehungen (in Graden Ventzke):

1. nach 80 Min. —25.925° *V*
„ 4 St. —25.925° *V*
2. nach 35 Min. —31.35° *V*
„ 3½ St. —31.375° *V*

Es ergiebt sich hieraus, dass keine Gefahr bestand, durch zu zeitig vorgenommene Drehungsmessungen falsche oder ungenaue Resultate zu erhalten.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Invertzuckers war der reinste, im Handel vorkommende Rohrzucker, sog. Krystallzucker. Die Lösungen desselben, auch die koncentriertesten, waren

vollkommen klar, unorganische Bestandteile konnten nicht nachgewiesen werden. Der Zucker wurde stets gepulvert und vor dem Gebrauch im Exsiccator getrocknet.

2. Die Salze wurden ebenfalls im Zustande der grössten Reinheit verwendet; manche zur Reinigung oder, um sie zum Gebrauch geeignet zu machen, vorher in verschiedener Weise präpariert, wovon später an den betreffenden Stellen die Rede sein wird.

Herstellung der Versuchslösungen.

Die einzelnen Bestandteile einer Lösung abzuwägen, wäre unzweckmässig gewesen, weil wenigstens 2, oft alle 3 Bestandteile im flüssigen Zustande abzumessen waren (viele Salze konnten nur in Lösung verwendet werden). Ich habe es daher vorgezogen, nur die Bestandteile, welche im festen Zustande mit den anderen zusammengeführt werden konnten, abzuwägen, die erforderlichen Mengen der Flüssigkeiten aber mir durch die volumetrische Methode zu verschaffen.

Zum Abmessen der Flüssigkeitsmengen diente eine Glashahnbürette zu 50 cbcm Inhalt mit $^1/_{10}$ cbcm Graduierung, an der $^1/_{100}$ cbcm noch geschätzt werden konnten. Die kleinsten Tropfen wogen im Durchschnitt 0.005 g.

Die Abweichungen in der Koncentration des Zuckers bei 2 Lösungen gleicher Zusammensetzung (berechnet als Produkt aus Procentgehalt und der Dichte) sind aus der folgenden kleinen Zusammenstellung ersichtlich. Dieselbe enthält Lösungen mit 16.27% Invertzucker und ansteigenden Mengen Natriumchlorid:

Zusammensetzung der Lösungen			Koncentration in Bezug auf Zucker		Spez. Gewicht d_4^{20}	
% Invertz.	% aq	% NaCl	d. 1. Lsg.	d. 2. Lsg.	d. 1. Lsg.	d. 2. Lsg.
16.27	82.49	1.24	17.474	17.476	1.0740	1.0743
	81.57	2.16	17.598	17.596	1.0816	1.0817
	79.725	4.01	17.825	17.830	1.0956	1.0961
	78.80	4.93	17.951	17.949	1.1033	1.1034
	77.88	5.85	18.073	18.069	1.1108	1.1108

Die Differenzen in der Koncentration überschreiten den Wert 0.05 niemals. — Es ist demnach ausser Zweifel, dass auch Volumbestimmungen geeignet sind, wenn Lösungen für polaristrobometrische Messungen hergestellt werden sollen.

Da bei den folgenden Versuchen von reinem, wasserfreien Invertzucker nicht ausgegangen werden konnte, sondern nur von dessen Lösungen in Wasser, so hätte man auch hier die Mengen des Invertzuckers auf volumetrischem Wege ermitteln können. Es kam aber bei diesem Lösungsbestandteil vor allem darauf an, dass möglichst übereinstimmende Mengen in einer Reihe von Lösungen vorhanden waren. Ferner ist, wie bekannt, das Drehungsvermögen einer Lösung von der Menge des anwesenden Invertzuckers sehr stark beeinflusst, so dass auch aus diesem Grunde auf eine recht genaue Abmessungder Invertzuckermengen Bedacht genommen werden musste. Deswegen ist das auf S. 42 beschriebene Verfahren des Abwägens der Invertzuckerlösung in Anwendung gekommen.

Die Versuchslösungen wurden in Kolben mit gut eingeschliffenen Glasstopfen bereitet und aufbewahrt. — Die Wägungen sind sämtlich auf den luftleeren Raum reduciert worden.

Die Versuchslösungen können, wie schon oben bemerkt, nicht einfach aus den einzelnen Bestandteilen, Invertzucker, Wasser und Salz zusammengesetzt werden, sondern man muss den Invertzucker immer, häufig auch das Salz in wässriger Lösung verwenden. Da nun die Zubereitung der Lösungen nach einem bestimmten Plane vorgenommen werden muss, um aus dem vorhandenen Material Lösungssysteme zu erhalten, wie sie für die vorliegende Untersuchung notwendig sind (vergl. den allgemeinen Teil, S. 21), so wird man zunächst die Regeln aufzustellen haben, nach welchen die Zusammensetzung der Lösungen zu erfolgen hat. Diese Regeln sollen der Einfachheit halber in mathematische Form gebracht werden. — Die Entwicklung ist folgendermassen:

Nehmen wir den allgemeinsten Fall an, dass Invertzucker und Salz in wässriger Lösung vorhanden und das Zusammensetzungsverhältnis der letzteren wie folgt ist:

	Gewichtsverhältnis d. Zuckers od. Salzes in 1 Gewichtsteil Lösung	Gewichtsverhältnis des Wassers in 1 Gewichtsteil Lösung	Beziehung zwischen den Bestandteilen jeder Lösung
Invertzuckerlsg. A'	ε'	e'	$\varepsilon' + e' = 1$
Salzlösung A'' . .	ε''	e''	$\varepsilon'' + e'' = 1$

Es ist nun die Aufgabe gegeben, aus beiden Lösungen, event. noch unter Wasserzusatz Versuchslösungen mit konstantem Invertzuckergehalt ε und konstantem Gesamtgewicht von Salz und Wasser $w + s = n$ herzustellen. — Die Gewichtsverhältnisse der die Versuchslösungen zusammensetzenden Stoffe sind durch die Gleichung: $\varepsilon + s + w = 1$ verbunden.

Von den gegebenen Lösungen A' und A'' mit bekannter Zusammensetzung seien nun die Mengen I und S genommen. Das Gewicht des zuzufügenden Wassers sei dann $= E$. In der Lösung $I + S + E$ ist das absolute Gewicht des Invertzuckers $= \varepsilon' I$, des Salzes $= \varepsilon'' S$; und für die Gewichtsverhältnisse des Zuckers, Salzes und Wassers in der zusammengemischten Lösung werden folgende Ausdrücke erhalten:

$$\varepsilon \text{ (Gewichtsverhältnis des Zuckers)} = \frac{\varepsilon' I}{I + S + E}$$

$$s \text{ (\quad ,, \quad ,, \quad Salzes)} = \frac{\varepsilon'' S}{I + S + E}$$

$$w \text{ (\quad ,, \quad ,, \quad Wassers)} = \frac{e' I + e'' S + E}{I + S + E}$$

Diese Gleichungen geben an, wie man aus einfachen Lösungen bekannter Zusammensetzung beliebige ternär zusammengesetzte erhalten kann. — Für den vorliegenden Fall gelten aber die Bedingungsgleichungen: $\varepsilon + s + w = 1$ und $s + w = m$. Es ist nun weiter auch I für alle Lösungen eine konstante Zahl; denn es sollen zur Herstellung jeder Versuchslösung 25 cbcm der Haupt-Invertzuckerlösung zur Verwendung kommen. Daraus ergibt sich, dass in allen Lösungen die Gesamtmenge der inaktiven Bestandteile, Wasser und Salz, eine konstante Zahl, überhaupt das Gesamtgewicht aller Bestandteile dasselbe sein muss. Setzen wir also:

$I + S + E = M$, dann lässt sich die Gleichung:

$$s \text{ (Gewichtsverhältnis des Salzes)} = \frac{\varepsilon'' S}{I + S + E}$$

ändern in $s = \frac{\varepsilon'' S}{M}$, und

$$w \text{ (Gewichtsverhältnis des Wassers)} = \frac{e' I + e'' S + E}{I + S + E} \text{ in:}$$

$$m - s = \frac{e' I + e'' S + E}{M}.$$

Aus der Gleichung $s = \frac{\varepsilon'' S}{M}$ wird berechnet: $S = \frac{s \cdot M}{\varepsilon''}$

aus der Gleichung $m - s = \frac{e' I + e'' S + E}{M}$, wenn man den für S erhaltenen Ausdruck einsetzt:

$$E = \frac{\varepsilon'' m M - s \cdot \varepsilon'' M - e' \varepsilon'' I - e'' s \cdot M}{\varepsilon''}$$

E kann in dieser Formel nur positive Werte haben; ein negativer Wert würde bedeuten, dass die entsprechende Menge Wasser der Invertzucker- oder Salzlösung entzogen werden muss, eine dieser Lösungen also einzudampfen ist. Solche Vorkommnisse können durch Anwendung stark koncentrierter Salzlösungen vermieden werden. — In der eben entwickelten Formel für E ist nur eine variable Grösse vorhanden, s, deren Grenzwerte festzustellen sind, wenn E nur positiv sein soll. — Für $E = 0$ wird:

$$s \cdot M \cdot (\varepsilon'' + e'') = \varepsilon'' m M - e' \varepsilon'' I$$

$$s = \frac{\varepsilon'' m M - e' \varepsilon'' I}{M \cdot (\varepsilon'' + e'')}$$

Dies ist der obere Genzwert für s. Der untere tritt in Kraft, wenn die Versuchslösung kein Salz mehr enthalten soll; dann ist also $s = 0$.

Wird das Salz in fester Form zugesetzt, so reducieren sich die obigen Ausdrücke, indem $\varepsilon'' = 1$, $e'' = 0$ wird. Dann ist: $S = s \cdot M$ einfach gleich der Menge des zugesetzten Salzes,

$$E = m \cdot M - s \cdot M - e' I$$

die zuzufügende Wassermenge.

Die Bestimmung der Beobachtungsgrössen und die Messinstrumente.

Zur Ermittelung des als Vergleichsgrösse dienenden Ausdrucks für die spezifische Drehung: $\frac{100\,\alpha}{l \cdot p \cdot d}$ waren folgende Messungen auszuführen:

1. Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen.
2. Messung des spezifischen Gewichts der Lösungen.
3. Messung des Drehungswinkels.

ad 1. Ueber die Bestimmung des Procentgehaltes braucht wohl nichts weiteres gesagt zu werden; derselbe kann aus der Zusammensetzung der Lösungen leicht durch Rechnung erhalten werden.

ad 2. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Lösungen.

Im allgemeinen Teil ist gezeigt worden, dass die Zusammensetzung der Lösungen nach Gewichtsverhältnissen vorgenommen werden muss. Weil die spez. Gewichte der Einzelbestandteile nun bekannt sind, so würde man vielleicht glauben, aus den gegebenen spezifischen Gewichten die Dichte der zusammengemischten Lösung berechnen zu können. Die beim Zusammenmischen der Lösungen eintretenden Kontraktionen machen dies aber unmöglich, so dass auf die Bestimmung des spez. Gewichts jeder einzelnen Lösung nicht verzichtet werden konnte.

Die spez. Gewichte wurden mittels Sprengel'scher Pyknometer festgestellt, von denen 2 im Gebrauch waren, eines für verdünnte Lösungen mit engen Kapillaren, eines für koncentriertere mit weiteren. Für beide wurde der Inhalt durch mehrfaches Auswägen mit reinem, ausgekochtem Wasser bei der durchgängigen Versuchstemperatur 20.0° C. bestimmt. Die Differenz der Gewichte bei mehrmaligem Einstellen des Wassers ergab sich im Durchschnitt zu 0.5 mg; die dadurch entstandenen Fehler in den Zahlen für die Dichte fallen aber bei den angewendeten Pyknometern, die 8—10 g fassten, erst in die fünfte, im ungünstigsten Falle in die vierte Decimale. — Um bei diesen Bestimmungen die grösstmöglichste Genauigkeit zu erzielen, wurden alle bei genau gleicher Temperatur, 20.0° C. ausgeführt. Zn dem Zwecke wurden die Pyknometer nach der Füllung in ein Wasserbad gehängt, in dem die Temperatur 20.0° C. leicht auf 10 Min. konstant erhalten werden konnte. Zum Messen der Temperaturgrade diente ein Normalthermometer, an welchem 0.2 Grade abgelesen, 0.05 Grade noch geschätzt werden konnten. Die spez. Gewichte sind auf Wasser von 4° C. bezogen und unter Berücksichtigung aller Korrektionen (z. B. Reduktion auf den leeren Raum) berechnet.

ad 3. Messung des Drehungswinkels. Der Drehungswinkel

wurde mit Hilfe eines Halbschattenapparates von Schmidt u. Hänsch mit Quarzkeilkompensation und Ventzke'scher Zuckerskala bestimmt. Zur genaueren Ablesung des Drehungswinkels diente ein Nonius, der 0.1 Teilstriche direkt ablesen und noch 0.025 Teilstriche schätzen liess. Als Lichtquelle wurde eine Gaslampe mit Konvexlinse verwendet. — Es kamen auch farbige (gelbe, grüne und blaue) Lösungen zur Untersuchung; bei ihrer Beobachtung war nicht von vornherein zu erwarten, dass beide Hälften des Gesichtsfeldes bei einer Kompensatorstellung gleichfarbig werden würden; merkwürdigerweise trat dies in allen Fällen ein, wenn nicht die Beobachtung wegen zu grosser Dunkelheit des Gesichtsfeldes überhaupt unmöglich war. Ueberdies wurden für farbige Lösungen Drehungswinkel erhalten, welche mit den übrigen Beobachtungen an farblosen Lösungen ganz gut im Einklang standen.

Die Polarisationsröhren waren mit einem Blechmantel umgeben, durch den während einer Untersuchung aus einem grossen Reservoir Wasser von konstanter Temperatur floss. Die Rohrlängen wurden mit Hilfe des Feldhausen'schen Apparates[1]) gemessen; die Längen der beiden, zur Verwendung gekommenen betrugen 1.9993 und 1.9990 dcm bei 20.0° C., der Beobachtungstemperatur für alle Lösungen. Dieselbe wurde bei allen Versuchen genau konstant gehalten, da das Drehungsvermögen des Invertzuckers von der Temperatur in hohem Grade abhängig ist. Gubbe[2]) gibt z. B. an, dass in einer Schicht von 44 ccm bei einer Temperaturerhöhung um 0.1° C. die Ablenkung um 0.03 Kreisgrade abnimmt.

Der in die Rechnung eingeführte Wert des Drehungswinkels ist das Mittel aus 8—10 Ablesungen. Die bei der Bestimmung des Drehungswinkels erreichte Genauigkeit lässt sich aus der folgenden Beobachtungsreihe erkennen:

Eine Lösung, deren Zusammensetzung: 16.27% Invertzucker, 14.28% KCl, 69.45% aq, gab die folgenden Ablenkungen:

—25.9° *V*	—25.80° *V*
—25.87° *V*	—25.85° *V*
—25.82° *V*	—25.87° *V*
—25.85° *V*	—25.80° *V*
—25.85° *V*	—25.82° *V*

[1]) s. Landolt, d. opt. Drehungsvermögen, S. 125.
[2]) Dissertation, Berlin 1884, S. 7.

Der Durchschnittsfehler ist hier etwa $0.05^{0}\,V$. Gleiche Beobachtungen an Lösungen mit anderen Salzen (LiCl, $NiCl_2$, $BaCl_2$) ergaben denselben Durchschnittswert des Fehlers; bei der grünen, nickelchloridhaltigen Lösung ist er etwas grösser, etwa $0.075^{0}\,V$.

Für die Berechnung der spezifischen Drehung wurde der von Landolt durch direkten Versuch ermittelte Wert von 1^{0} Ventzke (Gaslicht) $= 0.3432$ Kreisgrade, Strahl D für Invertzucker, gesetzt, und alle in der Arbeit angegebenen spezifischen Drehungen auf diesen Lichtstrahl bezogen.

Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Resultat.

Die Resultate werden bei dieser Arbeit nicht direkt durch Beobachtung gefunden, sondern sind aus den beobachteten Grössen durch Rechnung abzuleiten. Es entsteht dann die Aufgabe, die Fehler in den Endresultaten aus den Fehlern in den Beobachtungsgrössen zu bestimmen, wodurch man ein Urteil über die Genauigkeit des Resultates selbst gewinnt. Durch partielle Differentiationen des Ausdrucks $\frac{100\,\alpha}{l \cdot c}$ kann man den Einfluss des Fehlers in jeder einzelnen Beobachtungsgrösse α, l, c auf den Wert des Drehungsvermögens ermitteln. Direkt wird der Gesamtfehler erhalten, wenn man für den vorliegenden Fall die Formel:

$$d\left(\frac{100\,\alpha}{l \cdot c}\right) = \frac{100 \cdot l \cdot c \cdot d\alpha - 100\,\alpha \cdot c \cdot dl - 100\,\alpha \cdot l \cdot dc}{l^2 \cdot c^2}$$

verwendet.

Aus den bisher gegebenen Tabellen gehen die mittleren Beobachtungsfehler für jede der 3 Variabelen bereits hervor. Für die Drehungswinkel kann aus zahlreichen Messungen der mittlere Fehler $\pm 0.025^{0}\,V$ angenommen werden; die Koncentrationen je zweier Lösungen derselben Zusammensetzung lassen eine durchschnittliche Abweichung von ± 0.003 g erkennen; bei der Messung der Röhrenlängen ist ein Irrtum um ± 0.00025 dcm wahrscheinlich.

Für die partiellen Differentialquotienten erhält man die Ausdrücke:

1. $F_\alpha = \frac{100}{l \cdot c}\,\mathrm{d}\alpha$. — Setzt man für $d\alpha$ den oben angenom-

menen Durchschnittswert ± 0.025 ein, für l 1.9993 und für c z. B. 17.476, so wird:

$$F_\alpha = \pm 0.07^\circ V = \pm 0.0275 \text{ Kreisgrade.}$$

2. $F_l = -\frac{100\,\alpha}{c \cdot l^2}\,dl.$ — Die Zahlen für α und c seien den Beobachtungsgrössen an einer *NaCl*-haltigen Lösung: 16.27% Invertzucker, 4.01% *NaCl* entnommen, wo $\alpha = 8.447$ Kreisgrade, $c = 17.825$, l wie im vorigen Ausdruck $= 1.9993$. Dann ist:

$$F_l = \pm 0.003 \text{ Kreisgrade.}$$

3. $F_c = -\frac{100\,\alpha}{l \cdot c^2}\,dc.$ — Mit Beibehaltung der unter 2 gebrauchten Zahlen ergibt sich:

$$F_c = \pm 0.035 \text{ Kreisgrade.}$$

Aus diesen Partialfehlern werden die grössten und die kleinsten Gesamtfehler gefunden zu:

$$F_{Max} = 0.065 \text{ und } F_{Min} = 0.005 \text{ Kreisgrade.}$$

Wie man sieht, ist der Maximalfehler ziemlich bedeutend; man gewinnt aus dieser Thatsache für die Beurteilung der Resultate wichtige Anhaltspunkte.

Die aus den Beobachtungsresultaten berechneten spezifischen Drehungen können in den Fällen, wo es sich darum handelt, die Wirkungen verschiedener Mengen eines Salzes festzustellen, nicht direkt als Vergleichsgrössen verwendet werden, und es ist notwendig, sich eine Einheit als Bezugsgrösse zu schaffen. Hierfür kann die Wirkung von 1 Gramm Salz auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers angenommen werden. Da man in der Formel für das spezifische Drehungsvermögen irgend eines aktiven Körpers in Lösung der Menge dieses aktiven Stoffes dadurch Rechnung trägt, dass man die Anzahl Gramme desselben in der Lösung (die Koncentration der Lösung) in die Berechnung einführt, so dürfte es naheliegen, die Veränderungen des Drehungsvermögens durch inaktive Stoffe auf dieselbe Einheitsart zu beziehen. Die Drehungsänderung einer salzhaltigen Invertzuckerlösung von bestimmter Zusammensetzung kann (da das Drehungsvermögen des

Invertzuckers durch Salze stets erhöht wird) durch $[\alpha]_S - [\alpha]_I$ bezeichnet werden, wo $[\alpha]_S$ das Drehungsvermögen der salzhaltigen Lösung, $[\alpha]_I$ das des reinen Invertzuckers bedeutet. $\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_I}{C_S}$ ist dann weiter die Wirkung von 1 Gramm Salz, wenn C_S die Koncentration der Lösung in Bezug auf das darin enthaltene Salz ist.

Im allgemeinen Teil war darauf hingewiesen worden, dass die Wirkung inaktiver Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen aktiver Körper in einen Einfluss der chemischen Natur und einen Einfluss der Masse jenes Lösungsmittels zerlegt werden könne. Es war (S. 11) gesagt worden, dass für die chemischen Einflüsse verschiedener Lösungsmittel sich vergleichbare Zahlen erhalten lassen, wenn man eine bestimmte Gewichtseinheit zu Grunde legt. Die Formel $\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_I}{C_S}$ eignet sich hierfür recht gut.

Es ist indessen notwendig, an der genannten Formel eine Korrektion anzubringen; dies gilt vor allem für die Untersuchungen, welche zum Zweck haben, die Wirkungen eines Salzes in verschiedenen procentischen Mengen zu ermitteln. In jeder Lösung einer solchen Versuchsreihe ist die procentische Menge des Wassers eine andere. Deswegen ist es nur dann möglich, zu dem wahren Wert des „spezifischen Drehungsinkrementes“ für ein Salz zu gelangen, wenn der Einfluss des gleichzeitig anwesenden Wassers aus der Formel beseitigt ist. Dies geschieht in folgender Weise: Man berechnet aus der Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D^{20} = -18.272 - 0.09985\,p + 0.0009464\,p^2,$$

welche auch (innerhalb gewisser Grenzen) den Einfluss des Wassers auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers bezeichnet, die spezifische Drehung $[\alpha]_W$ einer Invertzuckerlösung, welche dieselben Mengen von Invertzucker und Wasser enthält, wie diejenige salzhaltige Invertzuckerlösung, an welcher das „spezifische Drehungsinkrement“ für das betreffende Salz ermittelt werden soll. $[\alpha]_S - [\alpha]_W$ ist dann der Wert für die Einwirkung der ganzen Salzmenge in der Lösung auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers; $\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{C_S}$ schliesslich die Drehungsänderung, auf 1 g Salz bezogen, das „spezifische Drehungsinkrement“ des Salzes.

Zur Untersuchung herangezogen wurden 3 Klassen von Salzen: Chloride, Nitrate und Sulfate.

Die einfachsten Beziehungen sind bei den Chloriden zu erwarten, einesteils wegen der einfachen Zusammensetzung, anderenteils deswegen, weil nach den Zahlen für das elektrische Leitungsvermögen, die Gefrierpunktserniedrigung etc. der Dissociationszustand dieser Salze in verdünnten Lösungen so vollständig ist, dass man bezüglich der Wirkung auf das Drehungsvermögen Regelmässigkeiten vermuten darf.

Die Nitrate lassen aus dem Leitungsvermögen etc. erkennen, dass der Dissociationszustand in ihren Lösungen nicht so vollständig mehr ist wie bei den Chloriden; deswegen sind weniger einfache Beziehungen zwischen den Wirkungen verschiedener Nitrate oder den Wirkungen eines derselben in verschiedenen Mengenverhältnissen zu erwarten.

Die Sulfate zeigen in den oben genannten physikalischen Eigenschaften sehr bedeutende Abweichungen von den auf Grund der Dissociationstheorie berechneten Werten; in manchen Fällen ist wahrscheinlich gar keine Dissociation mehr vorhanden. Von den optischen Wirkungen lässt sich dann auch keine bessere Regelmässigkeit erhoffen. Aus diesem Grunde sind bei der Anordnung der Untersuchungen die Sulfate zuletzt genommen worden.

In Betreff der Auswahl der Salze in den 3 Gruppen ist zu bemerken, dass von den Chloriden alle gewöhnlicheren untersucht wurden, soweit ihre Eigenschaften dies erlaubten; mehrere stark gefärbte Lösungen, z. B. von Kobaltchlorid, mussten ganz ausgeschlossen werden; von anderen Lösungen dieser Art konnten nur wenige mit geringem Salzgehalt hergestellt werden.

Wie im übrigen praktischen Rücksichten (möglichst viel Resultate mit den angestellten Beobachtungen zu erreichen) bei der Zusammenstellung der einzelnen Lösungen und Lösungsreihen Folge gegeben wurde, kann aus den Beobachtungsreihen selbst ersehen werden; man vergleiche dazu auch den im allgemeinen Teil (S. 21) gegebenen Plan für die Versuchsanstellung.

A. Chloride.

I. Gruppe: Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid.

Kalium- und Natriumchlorid wurden im festen Zustande zur Herstellung der Versuchslösungen verwendet, zuvor aber durch

längeres Schmelzen im Platintiegel entwässert. Das Lithiumchlorid wurde in Lösungen zugefügt, deren Zusammensetzung nach dem S. 44 gegebenen Schema war: $\varepsilon'' = 0.4575$, $e'' = 0.5425$. Die für die Zusammensetzung dieser, sowie aller folgenden Lösungen verwendete Invertzuckerlösung enthielt die Bestandteile in den Mengen $\varepsilon' = 0.3436$ und $e' = 0.6564$. — Um über die Herstellungsweise der Lösungen keinen Zweifel zu lassen, so sei hier noch kurz gesagt, dass in allen Fällen 28.737 Gramm der 34.36% Invertzuckerlösung mit S Gramm der Salzlösung und E Gramm Wasser in einen Glaskolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht wurden. Die Mengen S und E sind nach den auf S. 45 entwickelten Formeln bestimmt worden. — In entsprechender Weise wurden auch die Lösungen zusammengesetzt, bei denen Salze in fester Form zur Verwendung kommen konnten (wie Kalium- und Natriumchlorid); es wurde hier ebenfalls von den auf S. 46 entwickelten Formeln Gebrauch gemacht.

Es mögen nun die an den Lösungen mit den 3 Alkalichloriden gemachten Beobachtungen folgen, dieselben sind in den Tabellen I–III zusammengestellt. Die dort gegebenen Zahlen sind aus den Überschriften für die einzelnen Kolumnen zum grössten Teil bereits verständlich; d_4^{20} bedeutet das spezifische Gewicht, bei 20° C. bestimmt, reduziert auf das Gewicht des Wassers bei 4° C., α ist der in Kreisgraden gemessene Drehungswinkel, $[\alpha]_D$ die berechnete spezifische Drehung der Lösung für Strahl D. — Die Bedeutung von $[\alpha]_W$ und $[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W$ geht aus dem S. 51 gesagten hervor.

Tab. I. L. mit Kaliumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
16.27	82.49	1.24	17.459	1.0733	— 8.173°
	81.57	2.16	17.560	1.0795	— 8.281°
	80.65	3.08	17.668	1.0861	— 8.369°
	79.72	4.01	17.773	1.0926	— 8.515°
	78.79	4.94	17.879	1.0991	— 8.681°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	77.87	5.87	17.990	1.1059	— 8.828°
	76.94	6.80	18.100	1.1126	— 8.994°
	74.48	9.25	18.388	1.1304	— 9.394°
	72.01	11.72	18.692	1.1491	— 9.911°
	69.54	14.19	18.993	1.1676	—10.429°
	67.06	16.67	19.291	1.1859	—10.976°
	64.60	19.13	19.620	1.2059	—11.630°
	62.13	21.60	19.936	1.2253	—12.011°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *KCl* C_{KCl}	$[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}}$
—20.71	—19.66	1.330	—1.05	0.79
—20.86	—19.67	2.334	—1.19	0.51
—20.96	—19.68	3.351	—1.28	0.38
—21.20	—19.69	4.385	—1.51	0.34
—21.48	—19.70	5.428	—1.78	0.33
—21.71	—19.715	6.488	—1.995	0.31
—21.98	—19.73	7.562	—2.25	0.30
—22.60	—19.76	10.455	—2.84	0.27
—23.46	—19.79	13.466	—3.67	0.27
—24.29	—19.825	16.568	—4.465	0.27
—25.17	—19.86	19.769	—5.31	0.27
—26.23	—19.90	23.069	—6.33	0.27
—26.65	—19.93	26.466	—6.72	0.22

Tab. II. L. mit Lithiumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *LiCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
16.27	82.49	1.24	17.461	1.0734	— 7.968°
	80.65	3.085	17.664	1.0859	— 8.242°
	77.88	5.85	17.973	1.1049	— 8.691°
	75.11	8.62	18.282	1.1239	— 9.160°
	72.01	11.72	18.554	1.1404	— 9.492°
	67.07	16.66	19.046	1.1706	—10.234°
	62.13	21.60	19.586	1.2038	—10.995°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *LiCl* C_{LiCl}	$[\alpha]_{LiCl} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{LiCl} - [\alpha]_W}{C_{LiCl}}$
—20.19	—19.66	1.330	—0.53	0.40
—20.64	—19.68	3.350	—0.96	0.29
—21.405	—19.715	6.466	—1.69	0.26
—22.17	—19.75	9.693	—2.42	0.25
—22.64	—19.79	13.365	—2.85	0.21
—23.78	—19.86	19.502	—3.92	0.20
—24.84	—19.93	26.002	—4.91	0.19

Tab. III. L. mit Natriumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *NaCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez Gewicht d^{20}_4	α
16.27	82.49	1.24	17.474	1.0740	— 8.046°
	81.57	2.16	17.598	1.0816	— 8.164°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *NaCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	80.65	3.085	17.720	1.0891	— 8.271°
	79.725	4.01	17.825	1.0956	— 8.447°
	78.80	4.93	17.951	1.1033	— 8.671°
	77.88	5.85	18.073	1.1108	— 8.867°
	76.955	6.78	18.195	1.1183	— 9.081°
	75.11	8.62	18.442	1.1335	— 9.433°
	71.40	12.32	18.927	1.1633	—10.117°
	69.54	14.28	19.173	1.1784	—10.536°
	67.06	16.67	19.513	1.1993	—11.054°
	62.13	21.60	20.199	1.2415	—12.050°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *NaCl* C_{NaCl}	$[\alpha]_{NaCl} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{NaCl} - [\alpha]_W}{C_{NaCl}}$
—20.37	—19.66	1.331	—0.71	0.53
—20.52	—19.67	2.336	—0.85	0.36
—20.65	—19.68	3.360	—0.97	0.29
—20.96	—19.69	4.393	—1.27	0.29
—21.37	—19.70	5.439	—1.67	0.30
—21.71	—19.715	6.498	—1.995	0.30
—22.08	—19.73	7.582	—2.35	0.31
—22.63	—19.75	9.771	—2.88	0.295
—23.65	—19.80	14.332	—3.85	0.27
—24.32	—19.825	16.828	—4.495	0.27
—25.06	—19.86	19.992	—5.20	0.26
—26.395	—19.93	26.816	—6.465	0.24

Man sieht, dass in allen 3 Lösungsreihen die spez. Drehungen mit steigendem Procentgehalt an Salz zunehmen, was übrigens auch für alle anderen Salze gilt. — Am meisten interessieren hier die Werte für die „spez. Drehungsinkremente“: $\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}}$ etc. Dieselben zeichnen sich in allen 3 Reihen dadurch aus, dass sie sich mit steigendem Procentgehalt an Salz bedeutend, bis zu $^1/_3$ des Maximalwertes, vermindern. — Wenn man absieht von dem 1. Wert für $\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}} = 0.27$, welcher zu einem Gehalt von 0.317% *KCl* gehört, und der wegen des bedeutenden Einflusses der Versuchsfehler nur sehr ungenau ausfallen konnte, so darf man aussprechen, dass das Maximum der spez. Drehungsinkremente für jedes der 3 Salze bei Lösungen mit sehr geringem Salzgehalt besteht. Von diesem Maximum an fallen die Werte für $\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{C_S}$ bedeutend ab, am stärksten bei den *KCl*-Lösungen, am schwächsten bei den *LiCl*-Lösungen, wobei regelmässige Beziehungen für die Geschwindigkeiten der Abnahme existieren können, auf die aber nicht näher eingegangen werden soll. Auffallend ist jedoch, dass die spezifischen Drehungsinkremente in weiten Intervallen der Procentgehalte an Salz konstant sein können, wie dies die betreffenden Werte von *KCl* für die Procentgehalte 9—19 zeigen; ferner, dass eine schliessliche Konstanz der spez. Drehungsinkremente bei immer zunehmendem Procentgehalt an Salz nicht beobachtet werden konnte.

Wie im allgemeinen Teil angegeben, können die Untersuchungen über das Drehungsvermögen salzhaltiger Lösungen von Invertzucker sich in 2 Aufgaben gliedern:

1. Die Wirkungen verschiedener Salze (d. h. ihre spez. Drehungsinkremente) bei gleichen procentischen Gewichtsmengen mit einander zu vergleichen.

2. Zu ermitteln, inwieweit die für einen bestimmten Procentgehalt der Salze gefundenen Beziehungen zwischen den spez. Drehungsinkrementen auch für Lösungen mit anderen Procentgehalten an Salz gelten. — Diese beiden Aufgaben werden bei der Diskussion der in den Tabellen verzeichneten Werte stets im Auge zu behalten sein.

Wie aus den Tabellen I—III hervorgeht, stimmen die Lösungen mit hohem Procentgehalt an Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid in der Zusammensetzung nicht immer völlig überein; zu diesen Lösungen gehören aber spez. Drehungsinkremente, die ziemlich konstant sind oder sich nur sehr langsam ändern, so dass hier auch für Lösungen mit nicht ganz übereinstimmender Zusammensetzung der Vergleich der spezifischen Drehungsinkremente durchgeführt werden kann. — Bei den folgenden Untersuchungen ist ein solches Verfahren auch zuweilen zur Verwendung gekommen.

Die im allgemeinen Teil erwähnten Arbeiten von Přibram und Farnsteiner über die Einwirkungen inaktiver Stoffe auf das Drehungsvermögen aktiver haben für mehrere Gruppen inaktiver Verbindungen (Metallsalze, organische Verbindungen) Wirkungen erwiesen, die in einfachen Beziehungen zu den Molekulargewichten dieser inaktiven Stoffe stehen (vergl. S. 20). Ob solche Beziehungen auch für die gefundenen Drehungsinkremente bestehen, lässt sich dadurch entscheiden, dass man die Quotienten aus den spez. Drehungsinkrementen für Lösungen mit verschiedenen Salzen, aber von gleicher Salzkoncentration bildet (z. T. nach vorheriger linearer Interpolation), und diese Quotienten mit den Zahlen vergleicht, welche die Molekulargewichtsverhältnisse der betreffenden Salze angeben. — Tabelle IV. enthält eine Zusammenstellung der berechneten Verhältniszahlen mit den Molekulargewichtsverhältnissen von Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid.

Tab. IV. Verhältnisse der spez. Drehungsinkremente von *KCl*, *NaCl*, *LiCl*.

Koncentrat. *Cs*	*KCl : NaCl* = 1.275	Koncentrat. *Cs*	*KCl : LiCl* = 1.756
1.33	1.49	1.33	1.97
2.33	1.41	3.35	1.31
3.36	1.31	6.48	1.19
4.39	1.17	10.0	—
5.43	1.10	13.4	1.29

Koncentrat. Cs	$KCl : NaCl = 1.275$	Koncentrat. Cs	$KCl : LiCl = 1.756$
6.49	1.03	19.6	1.35
7.57	0.97	26.2	1.16
9.90	0.92		
13.90	1.00		
16.7	1.00		
19.9	1.04		
26.6	0.92		

Wie man sieht, zeigen die Verhältniszahlen der Drehungsinkremente für niedrige Procentgehalte an Salz eine ziemlich annähernde Übereinstimmung mit den Zahlen, welche die Verhältnisse der Molekulargewichte angeben. Für Lösungen mit 1—3% Salz sind die Verhältniszahlen etwas zu gross; wahrscheinlich sind aber die ersten Zahlen für die spezifischen Drehungen der Invertzuckerlösungen mit Kaliumchlorid etwas zu hoch ausgefallen (s. Tab. I), wodurch auch die Verhältniszahlen der spezifischen Drehungsinkremente vergrössert wurden. — Es gilt darnach für Lösungen von Invertzucker mit geringem Procentgehalt an Salz wahrscheinlich die Beziehung, dass die spezifischen Drehungsinkremente direkt proportional den Molekulargewichten sind.

Er war nun im allgemeinen Teil (s. S. 21) weiter die Aufgabe gestellt worden, zu erforschen, ob in Lösungen, in denen die Salze nach der Theorie als dissociiert angenommen werden, die Änderungen des Drehungsvermögens durch die Salze (die spez. Drehungsinkremente) einen additiven Charakter besitzen. — Bei den Lösungen des Invertzuckers mit geringem Gehalt an Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid, die nach der Dissociationsthorie[1]) in verdünnten Lösungen fast vollständig dissociiert sind, scheint den spez. Drehungsinkrementen in der That die additive Eigenschaft zuzukommen. Mit wachsendem Procentgehalt an Salz verschwindet nun wie der

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 631 f.

Dissociationszustand der Salze auch die Uebereinstimmung zwischen den Zahlen für die Molekulargewichtsverhältnisse und den Verhältnissen der spezifischen Drehungsinkremente; man wird also aussprechen können, dass der additive Charakter der spezifischen Drehungsinkremente von Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid nur an Lösungen gebunden ist, in denen die Salzmoleküle dissociiert sind.

II. Gruppe: Kaliumbromid, Kaliumjodid (zusammengestellt mit Kalumchlorid).

Werden mehrere Chlormetalle zur Untersuchung herangezogen, so erreicht man dadurch wohl, dass man die Wirkungen der Metalle (als Ionen) miteinander vergleichen kann. Es ist aber auch wünschenswert, sich die Wirkungen mehrerer elektronegativer Radikale vorzuführen. Deswegen wurden Brom- und Jodkalium in den Kreis der Untersuchungen mit aufgenommen:

Beide Salze wurden im festen Zustande verwendet; der bedeutenden Löslichkeit des Brom- und Jodkaliums in Wasser zufolge gelang es, Lösungen mit hohem Procentgehalt an diesen Salzen (bis 41%) herzustellen, so dass sehr umfassende Versuchsreihen gewonnen wurden.

Die Tabellen V—VII enthalten die auf die Zusammensetzung der Lösungen bezüglichen Zahlen, die Beobachtungsresultate und die daraus berechneten Grössen. Die spez. Drehungsinkremente von Kaliumchlorid sind zum Vergleich mit aufgenommen.

Tab. V. L. mit Kaliumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.49	1.24	17.459	1.0733	— 8.173°
	81.57	2.16	17.560	1.0795	— 8.281°
	80.65	3.085	17.668	1.0861	— 8.369°
	79.72	4.01	17.773	1.0926	— 8.515°
	78.79	4.94	17.879	1.0991	— 8.681°
	77.87	5.87	17.990	1.1059	— 8.828°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KCl*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	76.94	6.80	18.100	1.1126	— 8.994°
	74.48	9.25	18.388	1.1304	— 9.394°
	72.01	11.72	18.692	1.1491	— 9.911°
	67.06	16.67	19.291	1.1859	—10.976°
	62.13	21.60	19.936	1.2253	—12.011°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *KCl* C_{KCl}	$[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}}$
—20.71	—19.66	1.330	—1.05	0.79
—20.86	—19.67	2.334	—1.19	0.51
—20.96	—19.68	3.351	—1.28	0.38
—21.20	—19.69	4.385	—1.51	0.34
—21.48	—19.70	5.428	—1.78	0.33
—21.71	—19.715	6.488	—1.995	0.31
—21.98	—19.73	7.562	—2.25	0.30
—22.60	—19.76	10.455	—2.84	0.27
—23.46	—19.79	13.466	—3.67	0.27
—25.17	—19.86	19.769	—5.31	0.27
—26.65	—19.93	26.466	—6.72	0.22

Tab. VI. L. mit Kaliumbromid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KBr*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.49	1.24	17.482	1.0747	—8.144°
	81.57	2.16	17.599	1.0819	—8.320°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KBr*	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	80.65	3.085	17.721	1.0894	— 8.359°
	79.72	4.01	17.843	1.0969	— 8.603°
	78.79	4.94	17.973	1.1049	— 8.613°
	77.87	5.87	18.104	1.1129	— 8.788°
	76.94	6.80	18.235	1.1210	— 8.945°
	74.48	9.249	18.585	1.1425	— 9.277°
	72.01	11.719	18.959	1.1655	— 9.726°
	67.08	16.66	19.719	1.2122	—10.702°
	62.13	21.60	20.539	1.2626	—11.679°
	57.19	26.55	21.406	1.3159	—12.812°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *KBr* C_{KBr}	$[\alpha]_{KBr} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{KBr} - [\alpha]_W}{C_{KBr}}$
—20.61	—19.66	1.332	—0.95	0.71
—20.92	—19.67	2.339	—1.25	0.535
—20.87	—19.68	3.361	—1.19	0.35
—21.33	—19.69	4.402	—1.64	0.37
—21.20	—19.70	5.457	—1.50	0.275
—21.48	—19.715	6.529	—1.765	0.27
—21.70	—19.73	7.619	—1.97	0.26
—22.08	—19.76	10.567	—2.32	0.22
—22.70	—19.79	13.658	—2.91	0.21
—24.01	—19.86	20.192	—4.15	0.21
—25.16	—19.93	27.277	—5.23	0.19
—26.48	—20.02	34.932	—6.46	0.185

Tab. VII. L. mit Kaliumjodid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser.	Procentgeh. an *KJ*.	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.49	1.24	17.485	1.0749	— 8.124°
	81.57	2.16	17.607	1.0824	— 8.173°
	80.65	3.085	17.738	1.0904	— 8.271°
	79.72	4.01	17.871	1.0986	— 8.398°
	78.79	4.94	17.999	1.1065	— 8.593°
	77.87	5.87	18.117	1.1137	— 8.691°
	76.94	6.80	18.269	1.1230	— 8.808°
	72.01	11.72	19.011	1.1687	— 9.433°
	64.60	19.13	20.251	1.2449	—10.859°
	57.19	26.55	21.629	1.3296	—12.460°
	42.36	41.37	25.011	1.5375	—16.561°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für *KJ* C_{KJ}	$[\alpha]_{KJ} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{KJ} - [\alpha]_W}{C_{KJ}}$
—20.56	—19.66	1.332	— 0.90	0.68
—20.54	—19.67	2.340	—0.87	0.37
—20.63	—19.68	3.364	—0.95	0.28
—20.79	—19.69	4.409	—1.10	0.25
—21.12	—19.70	5.465	—1.42	0.25
—21.22	—19.715	6.534	—1.505	0.23
—21.33	—19.73	7.633	—1.60	0.21
—21.95	—19.79	13.694	—2.16	0.16
—23.72	—19.90	23.817	—3.82	0.16
—25.49	—20.02	35.296	—5.47	0.155
—29.30	—20.31	63.611	—8.99	0.14

Die spezifischen Drehungsänderungen interessieren hier ausschliesslich. Es zeigt sich, dass diese Werte mit steigendem Procentgehalt an Salz abnehmen, wie bei der vorigen Gruppe von Salzen; bei den Lösungen mit geringem Procentgehalt ziemlich schnell, bei Lösungen mit hohem Procentgehalt nur sehr allmählich. Das Konstantwerden der spez. Drehungsinkremente ist, wie auch beim Kaliumchlorid, selbst bei den koncentriertesten Lösungen nicht zu beobachten.

Kaliumbromid und -jodid befinden sich in sehr verdünnten Lösungen in stark dissociiertem Zustande[1]). Darnach ist eine einfache Beziehung der spez. Drehungsinkremente, wie sie für die Alkalichloride unter den verlangten Umständen gefunden wurde, auch bei Kaliumbromid und -jodid zu erwarten. Die bei jenen Salzen beobachtete Regelmässigkeit, dass ihre spez. Drehungsinkremente proportional den Molekulargewichten sind, gilt aber für Kaliumbromid und -jodid nicht. Die Wirkungen der Atome Chlor, Brom und Jod (als Ionen) verhalten sich vielmehr allem Anschein nach umgekehrt proportional den Atomgewichten, wenn dies auch aus den Verhältniszahlen der spez. Drehungsinkremente (s. Tab. VIII) nicht ganz deutlich hervorgeht.

Tab. VIII. Verhältnisse der spez. Drehungsinkremente von *KCl*, *KBr* und *KJ*.

Koncentrat. *Cs*	*KBr* : *KCl* = 1.596	Koncentrat. *Cs*	*KJ* : *KCl* = 2.225
1.33	0.92	1.33	0.86
2.34	1.05	2.34	0.72
3.35	0.92	3.35	0.71
4.39	1.09	4.40	0.74
5.44	0.83	5.45	0.76
6.50	0.87	6.51	0.74
7.59	0.87	7.60	0.70
10.5	0.815	13.6	0.59
13.6	0.78	23.4	0.59
19.9	0.78		
26.8	0.86		

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 631 f.

Unter der Voraussetzung, dass in einem völlig dissociierten Molekül *KCl* jedes Atom *K* und *Cl* eine eigene Wirkung auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers ausübe (was sehr wahrscheinlich ist), kann man die „Atom-Drehungsinkremente“ aus den gefundenen Werten für die spezifischen Drehungsinkremente bei sehr geringem Procentgehalt an Salz berechnen. Der letztere Wert ist für *KCl* = 0.79, so dass:

Atom-Drehungsinkrement *K* + Atom-Drehungsinkrement *Cl* = 0.79;

das erstere wird zu 0.415, das letztere zu 0.375 gefunden. Benutzt man diese Resultate, um die spez. Drehungsinkremente von *KBr* und *KJ* bei vollständiger Dissociation zu berechnen, so erhält man für *KBr* 0.585, für *KJ* 0.515. Als spezifische Drehungsinkremente für stark verdünnte *KBr*-enthaltende Lösungen sind beobachtet worden:

beim Procentgehalt 1.22: 0.71.
„ „ 2.16: 0.535.

(Die Zahl 0.71. ist wahrscheinlich infolge von Versuchsfehlern zu hoch ausgefallen).

Für *KJ* enthaltende Lösungen:

beim Procentgehalt 1.24: 0.68
„ „ 2.16: 0.37.

Für die 2.16% *KBr*-Lösung ist die Uebereinstimmung mit dem berechneten Wert befriedigend, der für *KJ* berechnete Wert würde der Lösung mit einem Procentgehalt zwischen 1 und 2 entsprechen. Jedenfalls aber besitzt die Annahme, dass die Atom-Drehungsinkremente von *Cl*, *Br*, *J* (wenn man solche annehmen darf) umgekehrt proportional den Atomgewichten sind, viel Wahrscheinlichkeit.

Die Reihen von Zahlen, welche für die spezifischen Drehungsinkremente von Kaliumchlorid, -bromid und -jodid mit ansteigendem Procentgehalt an Salz gefunden worden sind, behalten im allgemeinen die Eigentümlichkeit, welche sie in verdünnten Lösungen zeigten. Die spezifischen Drehungsinkremente von Kaliumchlorid sind am grössten, dann folgen die Zahlen für die Lösungen mit Kaliumbromid; die kleinsten Werte besitzen die spez. Drehungsinkremente von Kaliumjodid. — Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Verhältniszahlen für die spez. Drehungsinkremente von Kaliumchlorid,

-bromid und -jodid mit ansteigender Koncentration des Salzes allmälig kleiner werden und einem Werte, der gleich dem umgekehrten Verhältnis der Molekulargewichte dieser Salze, sich einigermassen nähern. — Diese Erscheinung verdient wohl einen Hinweis wenn auch nicht sicher behauptet werden kann, dass sie aus einem einfachen Gesetze entspringt.

III. Gruppe: Calcium-, Strontium-, Baryumchlorid, dazu auch Magnesiumchlorid.

Das letztere Salz befindet sich nicht in derselben Gruppe des periodischen Systems der Elemente, wie die erstgenannten, sondern gehört mit Zink, Cadmium, Quecksilber zusammen; da aber die Chloride dieser Metalle wegen ihrer chemischen Eigenschaften nicht mit in die Untersuchung einbezogen werden konnten, so sollen die Wirkungen des Magnesiumchlorids mit denen der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum sowohl, wie auch mit denen der Chloride von Schwermetallen (Eisen, Nickel, Kupfer, Mangan) verglichen werden.

Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid sind in Lösung verwendet worden. Die Lösungen hatten folgenden Gehalt:

Caliumchlorid: $\varepsilon'' = 0.314$ u. 0.4205,
Strontiumchlorid: $\varepsilon'' = 0.269$, 0.275 u. 0.339,
Magnesiumchlorid: $\varepsilon'' = 0.261$ u. 0.324.

Der Gehalt ist durch Analyse der Lösungen und Bestimmen ihres spezifischen Gewichts ermittelt worden. Calcium- und Strontiumchlorid wurden als Carbonate, Magnesiumchlorid als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. — Baryumchlorid wurde in der krystallisierten Form $BaCl_2 + 2H_2O$ zur Invertzuckerlösung zugefügt und das Krystallwasser in Rechnung gebracht.

Aus den Tabellen IX—XII sind die Versuchsresultate etc. zu entnehmen.

Tab. IX. L. mit Calciumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CaCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.68	1.06	17.458	1.0732	—7.871°
	81.10	2.63	17.690	1.0875	—8.320°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CaCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	79.52	4.21	17.913	1.1012	— 8.613°
	77.94	5.79	18.128	1.1144	— 9.023°
	76.36	7.37	18.359	1.1286	— 9.443°
	74.83	8.90	18.577	1.1420	— 9.824°
	73.23	10.51	18.806	1.1561	—10.273°
	69.94	13.79	19.400	1.1926	—11.474°
	68.31	15.42	19.673	1.2094	—11.601°
	66.655	17.05	19.960	1.2270	—12.030°
	63.43	20.31	20.531	1.2621	—12.929°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $CaCl_2$ C_{CaCl_2}	$[\alpha]_{CaCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{CaCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CaCl_2}}$
—19.95	—19.66	1.133	—0.29	0.26
—20.81	—19.68	2.859	—1.13	0.395
—21.27	—19.695	4.636	—1.575	0.34
—22.02	—19.71	6.453	—2.31	0.36
—22.76	—19.73	8.318	—3.03	0.36
—23.40	—19.75	10.165	—3.65	0.36
—24.17	—19.77	12.147	—4.40	0.36
—26.17	—19.82	16.445	—6.35	0.39
—26.09	—19.84	18.648	—6.25	0.335
—26.605	—19.87	20.918	—6.735	0.32
—27.86	—19.92	25.628	—7.94	0.31

Tab. X. L. mit Strontiumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $SrCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.68	1.06	17.479	1.0745	— 7.851°
	81.10	2.63	17.747	1.0910	— 8.184°
	79.52	4.21	17.993	1.1061	— 8.496°
	76.36	7.37	18.499	1.1372	— 9.228°
	74.83	8.90	18.793	1.1553	— 9.570°
	73.20	10.53	19.088	1.1734	— 9.960°
	71.62	12.11	19.364	1.1904	—10.322°
	70.04	13.69	19.659	1.2085	—10.702°
	65.88	17.85	20.497	1.2598	—11.777°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $SrCl_2$ C_{SrCl_2}	$[\alpha]_{SrCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{SrCl_2} - [\alpha]_W}{C_{SrCl_2}}$
—19.87	—19.66	1.135	—0.21	0.185
—20.40	—19.68	2.868	—0.72	0.25
—20.89	—19.695	4.657	—1.195	0.26
—22.07	—19.73	8.383	—2.34	0.28
—22.53	—19.75	10.284	—2.78	0.27
—23.09	—19.77	12.357	—3.32	0.27
—23.58	—19.79	14.415	—3.79	0.26
—24.085	—19.82	16.544	—4.265	0.26
—25.42	—19.88	22.487	—5.54	0.25

Tab. XI. L. mit Baryumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser.	Procentgeh. an $BaCl_2$.	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.68	1.05	17.490	1.0750	— 7.802°
	81.12	2.61	17.746	1.0907	— 8.105°
	79.54	4.19	18.004	1.1066	— 8.466°
	77.95	5.78	18.274	1.1232	— 8.788°
	76.39	7.34	18.554	1.1404	— 9.091°
	74.86	8.87	18.829	1.1573	— 9.423°
	73.22	10.51	19.130	1.1758	— 9.775°
	69.68	14.05	19.786	1.2163	—10.624°
	66.41	17.33	20.451	1.2572	—11.337°
	64.60	19.13	20.845	1.2812	—12.001°
	62.95	20.78	21.200	1.3030	—12.421°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $BaCl_2$ C_{BaCl_2}	$[\alpha]_{BaCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{BaCl_2} - [\alpha]_W}{C_{BaCl_2}}$
—19.73	—19.66	1.129	—0.07	0.06
—20.20	—19.68	2.847	—0.52	0.19
—20.80	—19.695	4.637	—1.105	0.24
—21.27	—19.71	6.492	—1.56	0.24
—21.68	—19.73	8.371	—1.95	0.23
—22.14	—19.75	10.265	—2.39	0.23
—22.61	—19.77	12.358	—2.84	0.23
—23.76	—19.82	17.089	—3.94	0.23
—24.53	—19.87	21.787	—4.66	0.21
—25.47	—19.90	24.509	—5.57	0.23
—25.92	—19.92	27.076	—6.00	0.22

Tab. XII. L. mit Magnesiumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MgCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.69	1.05	17.460	1.0738	— 7.812°
	81.12	2.62	17.723	1.0900	— 8.037°
	79.54	4.20	17.971	1.1052	— 8.281°
	77.96	5.78	18.223	1.1207	— 8.574°
	76.38	7.36	18.465	1.1356	— 8.935°
	74.85	8.89	18.725	1.1516	— 9.228°
	73.22	10.52	18.998	1.1684	— 9.531°
	69.97	13.77	19.429	1.1949	—10.126°
	66.71	17.03	19.956	1.2273	—10.663°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $MgCl_2$ C_{MgCl_2}	$[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W}{C_{MgCl_2}}$
—19.80	—19.66	1.127	—0.14	0.12
—20.06	—19.68	2.856	—0.38	0.14
—20.39	—19.695	4.642	—0.695	0.15
—20.81	—19.71	6.478	—1.10	0.17
—21.41	—19.73	8.358	—1.68	0.20
—21.80	—19.75	10.238	—2.05	0.20
—22.19	—19.77	12.292	—2.42	0.20
—23.06	—19.82	16.454	—3.24	0.20
—23.64	—19.87	20.901	—3.77	0.18

Die Werte für die spezifischen Drehungsinkremente zeichnen sich dadurch aus, dass in jeder Reihe ihre Grösse nahezu konstant ist; nur für Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz weichen sie von dieser Zahl erheblich ab und sind auffallenderweise kleiner.

Die ersten 3 Salze sind in verdünnten Lösungen dissociiert[1]), aber doch erheblich schwächer als die Alkalichloride. Deswegen war zu erwarten, dass Beziehungen zwischen den spez. Drehungsinkrementen von Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz (1—2%) nur undeutlich zum Vorschein kommen würden. Aber gerade zwischen diesen Drehungsinkrementen bestehen einfache Beziehungen, denn ihre Grössen geben für den Procentgehalt 2.63 an Salz folgende Verhältnisse:

$$\frac{CaCl_2}{SrCl_2} = 1.40, \quad \frac{CaCl_2}{BaCl_2} = 2.05$$

(infolge eines offenbaren Versuchsfehlers bei der Beobachtung der Calciumchlorid - Lösungen ist diese Zahl zu hoch ausgefallen), $\frac{SrCl_2}{BaCl_2} = 1.32$. Die umgekehrten Verhältnisse der Moleküle sind bezüglich: 1.43; 1.88; 1.31. Die Uebereinstimmung beider Reihen ist, von der zweiten Zahl abgesehen, recht gut, und das Gesetz, dass die spez. Drehungsinkremente für die Chloride der alkalischen Erden in Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind, ausser Zweifel. — Weil bei diesen Lösungen die spezifischen Drehungsinkremente von einer solchen einfachen Gesetzmässigkeit beherrscht werden, wird man zu der Annahme gezwungen, dass die Dissociation in den Lösungen mit etwa 3% der Chloride der alkalischen Erden noch recht bedeutend ist, so dass die spezifischen Wirkungen der Ionen auf das Drehungsvermögen durch Nebenwirkungen anderer molekularen Zustände des Salzes nicht verdeckt sind. — Es sind nun aber die spez. Drehungsinkremente für Baryum-, Strontium- und Calciumchlorid umgekehrt proportional den Molekulargewichten, daraus folgt, dass ihnen nicht eigentlich additive Natur innewohnt, denn es müssten in diesem Falle die spez. Drehungsinkremente direkt proportional den Molekulargewichten sein, wie es für die Alkalichloride

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem, III, S. 1987.

gefunden wurde. — Dagegen ist ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen den spez. Drehungsinkrementen und der Löslichkeit der betreffenden Salze nicht zu verkennen. Die stärkste Wirkung auf das Drehungsvermögen zeigt Calciumchlorid, dann folgt Strontium-, zuletzt Baryumchlorid; die gleiche Stufenfolge besteht auch für die Löslichkeit dieser Salze. — Bei den Alkalichloriden wurden Beziehungen ganz anderer Art beobachtet. Für Lithiumchlorid, das löslichste aller Alkalichloride, ist das Drehungsinkrement am niedrigsten; Kalium- und Natriumchlorid besitzen bei der Versuchstemperatur (20° C) ziemlich gleiche Löslichkeit, unterscheiden sich aber in den spez. Drehungsinkrementen bedeutend. — Es ist deswegen nicht wahrscheinlich, dass überhaupt ein einfaches, ursächliches Verhältnis zwischen der Löslichkeit der Salze und ihren spez. Drehungsinkrementen besteht.

Wie sich die spez. Drehungsinkremente von Lösungen mit höherem Procentgehalt an den 4 Chloriden verhalten, geht aus den Zahlen in der Tabelle XIII hervor, welche die gleiche Bedeutung hat, wie die Tabellen IV und VIII.

Tab. XIII. Verhältnisse der spez. Drehungsinkremente von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$,

Koncentration Cs	$CaCl_2 : SrCl_2 = 0.70$ Inkr. $SrCl_2$: Inkr. $CaCl_2$ =	Koncentration Cs	$CaCl_2 : BaCl_2 = 0.59$ Inkr. $BaCl_2$: Inkr. $CaCl_2$ =
1.13	0.71	1.13	0.23
2.86	0.63	2.85	0.48
4.65	0.76	4.64	0.71
8.35	0.78	6.47	0.67
10.22	0.75	8.34	0.64
12.25	0.75	10.20	0.64
16.50	0.67	12.25	0.64
22.0	0.78	21.3	0.66
		26.4	0.71

Tab. XIII. (Forts.) Verhältnisse der spez. Drehungsinkremente von $CaCl_2 : MgCl_2$

Concentration Cs	$CaCl_2 : MgCl_2 = 1.164$ Inkr. $CaCl_2$: Inkr. $MgCl_2$ =
1.13	2.17
2.86	2.82
4.64	2.27
6.46	2.12
8.33	1.80
10.2	1.80
12.2	1.80
16.45	1.95
20.9	1.78

Für die Lösungen mit Calcium- und Stroutiumchlorid gilt mit ziemlicher Annäherung die soeben bemerkte Beziehung zwischen den spez. Drehungsinkrementen der Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz weiter; hingegen findet dieselbe bei den Lösungen mit Baryumchlorid nicht mehr statt. — Da sekundäre Wirkungen, wie sie z. T. in Kontaktwirkungen zwischen den inaktiven Bestandteilen bestehen, wohl kaum alleinige Ursache für das Verhalten des Baryumchlorids sein können, so besitzen die spez. Drehungsinkremente für Lösungen mit hohem Procentgehalt an diesem Salz allem Anschein nach konstitutiven Charakter.

Das Magnesiumchlorid, welches mit den Chloriden der alkalischen Erden zusammengestellt worden ist, verhält sich in seinen Wirkungen auf das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers so abweichend von den letztgenannten Salzen, dass es sich offenbar nicht an diese Gruppe, sondern wahrscheinlich an die Chloride der Schwermetalle anschliessen lässt.

Die Magnesium-Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasser viel schwieriger in den dissociierten Zustand übergehen als die bisher behandelten Salze[1]). Man kann vielleicht annehmen,

[1]) Vergl. hierzu besonders van 'tHoff u. Reicher in Zeitschr. f. phys. Chem. III., S. 198, ferner eine Bemerkung von le Blanc, ebenda IV., S. 560.

dass bei Verdünnungen, wo $CaCl_2$ noch sehr stark dissociiert ist, $MgCl_2$ als Molekül besteht. Tabelle XII zeigt nun, dass die spez. Drehungsinkremente für $MgCl_2$ mit wachsendem Procentgehalt an Salz ansteigen, während sie bei den bisher betrachteten Lösungen abnahmen. — Den Jonen kommt nach den bisherigen Erfahrungen ein wesentlich grösseres Drehungsinkrement zu als den Molekülen der Salze. Es müssen demnach Jonen in den $MgCl_2$-Lösungen, selbst bei geringem Gehalt, fehlen, wie dies auch andere physikalische Eigenschaften wahrscheinlich machen.

Eine Erklärung für das eigentümliche Verhalten des Magnesiumchlorids, das sich übrigens bei allen folgenden Salzen wiederfindet, ist schwer zu geben; Versuchsfehler können bei der Allgemeinheit des Vorkommens kaum die Ursache sein.

Die Magnesium- und zahlreiche andere Salze sollen in Lösung häufig in Molekülaggregaten bestehen. Es wäre wohl möglich, dass diesen ein besonders niedriger Wirkungsgrad auf das Drehungsvermögen zukommt, wodurch es sich erklären liesse, dass einige spez. Drehungsinkremente so klein ausfallen; andererseits aber gehören diese Werte zu Lösungen, in denen Magnesiumchlorid sehr verdünnt ist, und man hat kaum genügenden Grund, in verdünnten Lösungen solche Molekülaggregate der Salze annehmen zu können.

Wenn es zulässig ist, aus den Zahlen in Reihe 3 der Tabelle XIII, wie sie geboten werden, auf den molekularen Zustand von $MgCl_2$ in Lösungen zu schliessen, so würde man das eine aussagen können, dass in Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz die Molekülzahl in der Calciumchlorid-Lösung etwa doppelt so gross ist, wie in der $MgCl_2$-Lösung.

IV. Gruppe: Magnesiumchlorid, Manganchlorür, Nickelchlorür, Eisenchlorid.

Das Eisenchlorid musste von den übrigen Chloriden getrennt behandelt werden, da es eine abweichende Konstitution besitzt. Einfache Beziehungen der spez. Drehungsinkremente können nämlich, um aus dem Verhältnis der Wirkungsgrade von Alkalichloriden und Chloriden der alkalischen Erden zu schliessen, nur zwischen Salzen gleicher Konstitution existieren. — Alle eben angeführten Salze sind stark hygroskopisch, sowohl im wasserfreien, wie im wasserhaltigen Zustande, sie konnten deswegen nur gelöst zur Herstellung der Versuchslösungen verwendet werden. — Das Nickel-

chlorür enthielt im krystallisierten Zustande noch merkbare Mengen Salzsäure, welche durch lange andauerndes Erhitzen auf 100° C. vollständig beseitigt wurden. — Der Gehalt der Salzlösungen ist wie bisher durch Analysen und spez. Gewichtsbestimmungen festgestellt worden; Magnesiumchlorid wurde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Manganchlorür als *MnS*, Nickelchlorür und Kupferchlorid in der Form der Oxyde bestimmt. Die Zusammensetzungsverhältnisse der Lösungen werden durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1. $MgCl_2$-Lösung: $\varepsilon'' = 0.2614$ u. 0.3236
2. $MnCl_2$- „ : $\varepsilon'' = 0.2103$ u. 0.4645
3. $NiCl_2$- „ : $\varepsilon'' = 0.2231$
4. $CuCl_2$- „ : $\varepsilon'' = 0.1734$

In den Tabellen XIV—XVII sind die Versuchsresultate zusammengestellt.

Tab. XIV. L. mit Magnesiumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MgCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	78.41	0.94	22.579	1.0934	—10.156°
	77.53	1.82	22.754	1.1019	—10.322°
	76.65	2.70	22.926	1.1102	—10.488°
	75.77	3.58	23.109	1.1191	—10.683°
	74.89	4.46	23.291	1.1279	—10.898°
	74.01	5.34	23.477	1.1369	—11.074°
	73.13	6.22	23.655	1.1455	—11.294°
	69.60	9.75	24.303	1.1769	—12.255°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $MgCl$ C_{MgCl_2}	$[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W}{C_{MgCl_2}}$
—19.90	—19.94	1.028	—	—
—20.07	—19.95	2.005	—0.12	0.0585
—20.24	—19.96	2.998	—0.28	0.093
—20.45	—19.98	4.006	—0.47	0.12
—20.70	—19.99	5.030	—0.71	0.14
—20.87	—20.00	6.071	—0.87	0.14
—21.04	—20.01	7.125	—1.03	0.14
—22.31	—20.06	11.475	—2.25	0.20

Tab. XV. L. mit Manganchlorür.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MnCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
20.65	78.41	0.94	22.570	1.0930	—10.156°
	77.53	1.82	22.744	1.1014	—10.351°
	76.65	2.70	22.926	1.1102	—10.615°
	75.77	3.58	23.101	1.1187	—10.878°
	74.89	4.46	23.273	1.1270	—11.054°
	74.01	5.34	23.456	1.1359	—11.132°
	73.12	6.23	23.644	1.1450	—11.376°
	69.60	9.75	24.404	1.1818	—12.070°
	66.07	13.28	25.172	1.2190	—12.890°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $MnCl_2$ C_{MnCl_2}	$[\alpha]_{MnCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{MnCl_2} - [\alpha]_W}{C_{MnCl_2}}$
—19.91	—19.94	1.027	—	—
—20.13	—19.95	2.005	—0.18	0.09
—20.49	—19.96	3.000	—0.53	0.18
—20.83	—19.98	4.005	—0.85	0.21
—21.02	—19.99	5.026	—1.03	0.205
—21.00	—20.00	6.066	—1.00	0.165
—21.29	—20.01	7.133	—1.28	0.18
—21.88	—20.06	11.523	—1.82	0.16
—22.65	—20.12	16.188	—2.53	0.16

Tab. XVI. L. mit Kupferchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CuCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
20.65	78.41	0.95	22.570	1.0935	—10.331°
	77.53	1.83	22.764	1.1029	—10.409°
	76.65	2.71	22.956	1.1122	—10.605°
	75.77	3.59	23.154	1.1218	—10.859°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $CuCl_2$ C_{CuCl_2}	$[\alpha]_{CuCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{CuCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CuCl_2}}$
—20.25	—19.94	1.039	—0.31	0.30 (?)
—20.23	—19.95	2.018	—0.28	0.14
—20.44	—19.96	3.014	—0.48	0.16
—20.75	—19.98	4.027	—0.77	0.19

Tab. XVII L. mit Nickelchlorür.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $NiCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	78.41	0.94	22.593	1.0941	—10.234°
	77.53	1.82	22.789	1.1036	—10.390°
	76.65	2.70	22.981	1.1129	—10.566°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $NiCl_2$ C_{NiCl_2}	$[\alpha]_{NiCl_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{NiCl_2} - [\alpha]_W}{C_{NiCl_2}}$
—20.04	—19.94	1.028	—0.10	0.097
—20.17	—19.95	2.009	—0.22	0.11
—20.345	—19.96	3.004	—0.385	0.125

Es wird sofort bezüglich der spez. Drehungsinkremente auffallen, dass die Zahlen bei geringem Procentgehalt an Salz sehr klein sind, aber ziemlich rasch ansteigen und schliesslich entweder konstant bleiben oder nach einem Maximum wieder abfallen; die Beobachtungen lassen im Zweifel, welcher von beiden Fällen hier zutrifft. Dieser Umstand erschwert es schon bedeutend, begründete Vermutungen über die Änderungen des molekularen Zustandes der Salze in Lösungen aufstellen zu können. Hinzu kommt noch, dass von den stark gefärbten Lösungen infolge ihrer geringen Durchlässigkeit für Gaslicht nur wenige, mit geringem Procentgehalt an Salz, beobachtet werden konnten.

Die bisherigen Versuche, den Molekularzustand von Magnesium- und Kupferchlorid festzustellen[1]), kaben wenig Erfolg gehabt; vor allem konnte nicht entschieden werden, ob in sehr stark verdünnten Lösungen überhaupt eine Dissociation stattgefunden hat. Die Kleinheit der Werte für die spez. Drehungsinkremente bei geringem Procentgehalt an Salz spricht noch am ehesten für die Existenz von Molekülen der Salze unter diesen Verhältnissen. Mangan- und Nickelchlorür schliessen sich nach dem optischen Verhalten den Magnesium- und Kupfersalzen durchaus an.

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. I, S. 635 u. van 'tHoff u. Reicher, l. c.

Aus den wenigen Beobachtungen, welche an diesen Lösungen ausgeführt werden konnten, lässt sich immerhin noch eine wertvolle Beziehung erkennen. — Nimmt man für die spezifischen Drehungsinkremente eines Salzes Mittelwerte an innerhalb bestimmter Grenzen der Procentgehalte (es ist dies in Anbetracht der gerade bei diesen Lösungen bedeutenden Versuchsfehler wohl zulässig), so kann zwischen den Mittelwerten an den verschiedenen Lösungsreihen ein Verhältnis, gleich dem der Molekulargewichte der Salze, nachgewiesen werden. Als Belege mögen folgende Zahlen dienen:

1. Lösungen mit $MgCl_2$ und $MnCl_2$:
   Mittelwerte zwischen den Procentgehalten 4 und 7: 0.14 und 0.18

   $$0.18 : 0.14 = 1.28;\ MnCl_2 : MgCl_2 = 1.32.$$

2. Lösungen mit $MgCl_2$ und $NiCl_2$:
   Mittelwerte zwischen den Procentgehalten 1 und 4: 0.0905 und 0.115

   $$0.115 : 0.0905 = 1.27;\ NiCl_2 : MgCl_2 = 1.36$$

3. Lösungen von $MgCl_2$ und $CnCl_2$:
   Mittelwerte zwischen den Procentgehalten 3 und 4: 0.103 und 0.14

   $$0.14 : 0.103 = 1.36;\ CnCl_2 : MgCl_2 = 1.41.$$

Die Ursachen einer solchen Regelmässigkeit können nicht angegeben werden, auch nicht, wenn man die hier vorgebrachten Anschauungen über die Natur der in Wasser gelösten Salze zu Grunde legt.

Die Metalle Mangan, Nickel, Kupfer gehören verschiedenen Gruppen des periodischen Systems an, infolgedessen sind die nachgewiesenen Beziehungen auch für andere Schwermetalle zu erwarten.

Vom Eisenchlorid war anzunehmen, dass infolge der besonderen molekularen Konstitution die Werte für die spez. Drehungsinkremente abweichende Eigenschaften zeigen würden. Diese Vermutung hat sich bestätigt. — Die Versuchslösungen, zu deren Herstellung eine Eisenchlorid-Lösung mit dem Zusammensetzungsverhältnis $\varepsilon'' = 0.1163$ benutzt wurde, ergaben die in Tabelle XVIII eingezeichneten Beobachtungsresultate.

Tab. XVIII. L. mit Eisenchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $FeCl_3$	Koncentrat. für Invertz.	Spez Gewicht d_4^{20}	α
20.65	78.41	0.95	22.570	1.0932	—10.507°
	77.53	1.82	22.752	1.1020	—10.820°
	76.65	2.70	22.929	1.1106	—10.976°
	75.77	3.59	23.109	1.1193	—11.152°
	74.89	4.47	23.293	1.1282	—11.230°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $FeCl_3$ C_{FeCl_3}	$[\alpha]_{FeCl_3} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{FeCl_3} - [\alpha]_W}{C_{FeCl_3}}$
—20.61	—19.94	1.034	—0.67	0.65
—21.04	—19.95	2.011	—1.09	0.50
—21.18	—19.96	3.002	—1.22	0.41
—21.35	—19.98	4.013	—1.37	0.34
—21.33	—19.99	1.040	—1.34	0.27

Die spez. Drehungsinkremente haben sehr hohe Werte, die im Unterschied zu den Salzen der letzten Gruppe bei der Lösung mit niedrigstem Procentgehalt an Salz ihr Maximum haben, von wo ab die Zahlen beständig kleiner werden. Es scheint demnach, dass Eisenchlorid sich leicht dissociiert und die Dissociation sich bis zu Lösungen mit bedeutenderem Procentgehalt erstreckt. Ein Vergleich mit den Wirkungen der Chloride anderer Schwermetalle liess sich nicht durchführen, weil von gleich konstituierten Salzen (mit 3 Atomen Chlor) keines weiter verwendet werden konnte.

B. Nitrate.

Von dieser Klasse von Salzen wurden nur einige Vertreter in die Untersuchungen hineingezogen, von jeder der behandelten Gruppen einer, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Bleinitrat, letzteres als Vertreter der Schwermetalle.

Um zu erforschen, wie die Wirkungen der Nitrate einer Gruppe sich zueinander verhalten, wurde auch Baryumnitrat hinzugenommen.

Alle Salze bis auf Calciumnitrat konnten im festen Zustande für die Bereitung der Versuchslösungen verwendet werden.

Die Resultate der Untersuchungen finden sich in den Tabellen XIX—XXII.

Tab. XIX. L. mit Kaliumnitrat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an KNO_3	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.50	1.24	17.458	1.0737	— 7.763°
	80.65	3.08	17.664	1.0857	— 7.968°
	78.79	4.94	17.869	1.0983	— 8.164°
	76.94	6.79	18.087	1.1117	— 8.535°
	75.08	8.65	18.312	1.1255	— 8.789°
	73.23	10.50	18.523	1.1385	— 8.984°
	71.38	12.35	18.746	1.1522	— 9.277°
	67.07	16.66	19.317	1.1873	—10.087°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für KNO_3 C_{KNO_3}	$[\alpha]_{KNO_3} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{KNO_3} - [\alpha]_W}{C_{KNO_3}}$
—19.66	—19.66	1.331	—0.00	0.00
—19.96	—19.68	3.344	—0.28	0.084
—20.21	—19.70	5.426	—0.51	0.094
—20.88	—19.73	7.548	—1.15	0.15
—21.24	—19.75	9.736	—1.49	0.15
—21.46	—19.77	11.954	—1.69	0.14
—21.89	—19.79	14.230	—2.10	0.15
—23.10	—19.86	19.780	—3.24	0.16

Tab. XX. L. mit Calciumnitrat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $Ca(NO_3)_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.68	1.05	17.516	1.0766	— 7.822°
	79.52	4.21	18.095	1.1122	— 8.574°
	76.36	7.37	18.668	1.1474	— 9.335°
	73.20	10.53	19.290	1.1856	—10.107°
	69.94	13.79	19.942	1.2257	—10.820°
	66.69	17.04	20.640	1.2686	—11.542°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $Ca(NO_3)_2$ $C_{Ca(NO_3)_2}$	$[\alpha]_{Ca(NO_3)_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{Ca(NO_3)_2} - [\alpha]_W}{C_{Ca(NO_3)_2}}$
—19.76	—19.66	1.130	—0.10	0.0885
—20.96	—19.695	4.682	—1.265	0.27
—22.12	—19.73	8.456	—2.39	0.28
—23.18	—19.77	12.484	—3.41	0.27
—24.01	—19.82	16.902	—4.19	0.25
—24.74	—19.87	21.617	—4.87	0.23

Tab. XXI. L. mit Baryumnitrat.

Procentgehalt an Invertz	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $Ba(NO_3)_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.68	1.05	17.482	1.0745	— 7.695°
	81.88	1.85	17.604	1.0820	— 7.832°
	81.10	2.63	17.725	1.0894	— 8.007°
	80.31	3.42	17.843	1.0967	— 8.144°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $Ba(NO_3)_2$	$[\alpha]_{Ba(NO_3)_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{Ba(NO_3)_2} - [\alpha]_W}{C_{Ba(NO_3)_2}}$
—19.48	—19.66	1.128	—	—
—19.68	—19.67	2.002	—0.01	0.015
—19.98	—19.68	2.865	—0.30	0.108
—20.19	—19.685	3.751	—0.515	0.136

Tab. XXII. L. mit Bleinitrat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser.	Procentgeh. an $Pb(NO_3)_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	82.49	1.24	17.513	1.0764	— 7.733°
	80.65	3.08	17.812	1.0948	— 8.066°
	78.79	4.94	18.117	1.1135	— 8.339°
	76.94	6.79	18.434	1.1330	— 8.593°
	75.08	8.65	18.769	1.1536	— 8.866°
	73.23	10.50	19.103	1.1741	— 9.101°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $Pb(NO_3)_2$ $C_{Pb(NO_3)_2}$	$[\alpha]_{Pb(NO_3)_2} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{Pb(NO_3)_2} - [\alpha]_W}{C_{Pb(NO_3)_2}}$
—19.54	—19.66	1.335	—	—
—20.03	—19.68	3.372	—0.35	0.107
—20.36	—19.70	5.501	—0.66	0.12
—20.63	—19.73	7.693	—0.90	0.117
—20.90	—19.75	9.979	—1.15	0.115
—21.10	—19.77	12.328	—1.33	0.108

Zur Deutung der Werte für die spez. Drehungsinkremente muss zunächst bemerkt werden, dass bei allen angewendeten Nitraten die Aenderung jener Zahlen mit steigendem Procentgehalt an Salz in gleichem Sinne erfolgt; die ersten, welche für geringe Procentgehalte gelten, sind relativ klein, wachsen aber mit steigendem Gehalt. Bei den am gründlichsten untersuchten Lösungen (mit $Ca(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$) lässt sich ein Maximum erkennen, dem langsam abnehmende Zahlen folgen. — Dies Verhalten entspricht ganz und gar dem der Chloride von Magnesium und den Schwermetallen.

Nach der Dissociationstheorie sind alle hier untersuchten Nitrate in sehr verdünnten wässerigen Lösungen dissociiert, allerdings in weit geringerem Grade als die Chloride derselben Metalle. Die spezifischen Drehungsinkremente der so beschaffenen Lösungen entsprechen den von der Theorie geforderten Dissociationszuständen indessen nicht, es müssen deshalb hier wie bei den oben behandelten Chloriden der Schwermetalle noch andere wesentliche Einflüsse, die vielleicht von dem anwesenden aktiven Stoff, dem Invertzucker, ausgehen, als wirksam auf die molekulare Konstitution der Salze angenommen werden. — Die Analogie der Nitrate in den optischen Wirkungen mit den Chloriden der Schwermetalle zeigt sich aber auch bei den Lösungen mit höherem Salzgehalt, wie aus den folgenden Beziehungen hervorgeht:

1. Bei 3—4 % Salz ist das Verhältnis der spez. Drehungsinkremente von $Ca(NO_3)_2$ (der Wert 0,25 ist durch einfache Interpolation berechnet worden) und $Ba(NO_3)_2 = 1.78$, das umgekehrte Verhältnis der Molekulargewichte = 1.59.

2. Bessere Resultate erhält man beim Vergleichen der Wirkungen von $Ca(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ mit denen von $Pb(NO_3)_2$.

Es ist:

bei c. 5 % Salz das Verhältnis der spez. Drehungsinkremente von $Ca(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2 = 2.25$; das umgekehrte Verhältnis der Molekulargewichte = 2.02;

bei 3—4 % Salz das gleichbedeutende Verhältnis für $Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2 = 1.27$, das umgekehrte Verhältnis der Molekulargewichte = 1.27.

C. Sulfate.

Die Sulfate bilden diejenige Klasse von anorganischen Salzen, welche sich den aus der Dissociationstheorie hergeleiteten chemisch-

physikalischen Gesetzen am wenigsten anpassen und demnach in ihren Lösungen besonders abnorm konstituiert zu sein scheinen. — Um ein Beispiel zu nennen, so hat Raoult[1]) gefunden, dass die Jonen der Sulfate (namentlich $MgSO_4$) viel kleinere Werte für die Erniedrigung des Gefrierpunktes geben als die meisten Chloride, während nach der Dissociationstheorie von Arrhenius[2]) allen Jonen der gleiche Wirkungsgrad zukommen müsste. Die Beobachtungen van't Hoff's am Magnesiumsulfat[3]) haben schliesslich zu der Annahme gezwungen, dass bei den Sulfaten die molekularen Verhältnisse in den Lösungen, auch in stark verdünnten, wesentlich anderer Art sind, als bei den Chloriden etc. Wahrscheinlich bestehen in den Lösungen der Sulfalte, auch in den verdünnten, vorzugsweise Molekülaggregate. —

Bei den Untersuchungen über Lösungen von Invertzucker mit Sulfaten war also nicht zu erwarten, dass solche Beziehungen einfacher Art, wie sie für die Wirkungen der Alkalichloride, der Chloride der alkalischen Erden und der Schwermetalle, sowie der Nitrate bestehen, bei den Sulfaten hervortreten würden. Die Versuche versprechen nur dann einigen Erfolg, wenn man die Wirkungen von Sulfaten einer Metallgruppe gründlicher untersucht, sowohl in verdünnten als auch koncentrierten Lösungen. Um diesen Forderungen zu entsprechen, wurden die Salze der Magnesium-Gruppe gewählt, welche sich durch bedeutende Löslichkeit auszeichnen, Magnesium-, Zink- und Cadmiumsulfat, ausserdem noch Ferrosulfat, da nach den einfachen Beziehungen, welche zwischen Bleinitrat einerseits, Calcium- und Baryumnitrat andererseits bestehen, auch bei Ferrosulfat solche einfache Beziehung zu den anderen Sulfaten als möglich anzunehmen war.

Alle Sulfate konnten nach vorherigem, sorgfältigen Trocknen in fester, krystallisierter Form zur Herstellung der Lösungen verwendet werden. An den Lösungen mit Ferrosulfat mussten wegen der leichten Oxydierbarkeit dieses Salzes die Beobachtungen schnell ausgeführt werden; es ist deswegen nicht ausgeschlossen, dass die Beobachtungsresultate beim Ferrosulfat mit grösseren Fehlern als gewöhnlich behaftet sind.

Die Versuchsresultate finden sich in den Tab. XXIII—XXVI.

---

[1]) Ann. de chim. et de physique [6]4, p. 416 (1885).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem I., S. 631 f.

[3]) Ebenda, III., S. 198 f.

Tab. XXIII. L. mit Magnesiumsulfat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MgSO_4$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.64	78.41	0.95	22.599	1.0949	—10.195°
	76.65	2.71	23.016	1.1151	—10.624°
	74.89	4.47	23.433	1.1353	—11.034°
	73.14	6.22	23.866	1.1563	—11.406°
	70.50	8.86	24.527	1.1883	—11.913°
	67.86	11.50	25.206	1.2212	—12.499°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $MgSO_4$ C_{MgSO_4}	$[\alpha]_{MgSO_4} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{MgSO_4} - [\alpha]_W}{C_{MgSO_4}}$
—19.96	—19.94	1.040	—0.02	0.019
—20.42	—19.96	3.022	—0.46	0.156
—20.83	—19.99	5.075	—0.84	0.165
—21.14	—20.01	7.192	—1.13	0.157
—21.49	—20.05	10.528	—1.44	0.137
—21.94	—20.09	14.044	—1.85	0.132

Tab. XXIV. L. mit Zinksulfat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $ZnSO_4$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	76.65	2.70	23.041	1.1158	—10.624°
	73.13	6.22	23.964	1.1605	—11.406°
	67.86	11.49	25.404	1.2302	—12.655°
	62.59	16.76	26.987	1.3069	—14.062°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $ZnSO_4$ C_{ZnSO_4}	$[\alpha]_{ZnSO_4} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{ZnSO_4} - [\alpha]_W}{C_{ZnSO_4}}$
—20.40	—19.96	3.013	—0.08	0.146
—21.06	—20.01	7.218	—1.05	0.145
—22.04	—20.09	14.135	—1.95	0.138
—23.05	—20.17	21.904	—2.88	0.132

Tab. XXV. L. mit Cadmiumsulfat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CdSO_4$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.64	78.41	0.95	22.597	1.0948	—10.117°
	74.01	5.35	23.653	1.1460	—11.015°
	71.38	7.98	24.386	1.1815	—11.601°
	68.74	10.62	25.028	1.2126	—12.148°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $CdSO_4$ C_{CdSO_4}	$[\alpha]_{CdSO_4} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{CdSO_4} - [\alpha]_W}{C_{CdSO_4}}$
—19.805	—19.94	1.040	—	—
—20.60	—20.00	6.131	—0.60	0.098
—21.04	—20.04	9.428	—1.00	0.106
—21.48	—20.08	12.878	—1.40	0.109

Tab. XXVI. L. mit Ferrosulfat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $FeSO_4$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.64	78.41	0.95	22.613	1.0956	—10.156°
	76.65	2.71	23.086	1.1185	—10.585°
	73.14	6.22	24.056	1.1655	—11.484°

$[\alpha]_D$	$[\alpha]_W$	Koncentrat. für $FeSO_4$ C_{FeSO_4}	$[\alpha]_{FeOS_4} - [\alpha]_W$	$\frac{[\alpha]_{FeSO_4} - [\alpha]_W}{C_{FeSO_4}}$
—19.87	—19.94	1.040	—	—
—20.28	—19.96	3.031	—0.32	0.096
—21.12	—20.01	7.249	—1.11	0.153

Zur Erläuterung der Werte für die spez. Drehungsinkremente sind folgende Beziehungen dieser Zahlen hervorzuheben: Bei Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz sind sie, wie bei den Nitraten und Chloriden der Schwermetalle klein; für den Procentgehalt 1 konnte überhaupt noch nicht mit Gewissheit ein Zuwachs der spez. Drehung beobachtet werden. Bei den folgenden Lösungen steigen die Werte an und erreichen wohl in allen Fällen ein Maximum, sicher beobachtet ist ein solches bei Magnesium- und Zinksulfat. — Für Lösungen mit geringem Salzgehalt bestehen keine einfachen Beziehungen der spez. Drehungsinkremente zum Molekulargewicht, wie sie für die Alkalichloride erkannt worden sind. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dass für die Lösungen mit höherem Procentgehalt an Salz die Gesetzmässigkeit besteht, dass die spez. Drehungsinkremente umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind. Bildet man aus den spezifischen Drehungsinkrementen, welche für eines dieser Salze bei verschiedenen Procentgehalten gefunden worden sind, die folgenden Mittelwerte:

Mittleres Drehungsinkrement für $MgSO_4 = 0.149$
„ „ „ $ZnSO_4 = 0.140$
„ „ „ $CdSO_4 = 0.104$,

so lässt sich eine Gradation nach den umgekehrten Molekulargewichten nicht verkennen.

Ob die Gesetzmässigkeit auch Ferrosulfat in sich begreift, ist schwer festzustellen. Die für dieses Salz gefundenen Drehungsinkremente weichen von einander so bedeutend ab, dass es sehr gewagt sein würde, einfach das Mittel zu nehmen.

Von den bisher erkannten Regelmässigkeiten in der Wirkung verschiedener, aber zu einer Gruppe (z. B. den Chloriden der Alkalien, der alkalischen Erden) gehörenden Salze auf das Drehungs-

vermögen des Invertzuckers lassen sich nach den bisherigen Ergebnissen 2 Arten unterscheiden:

1. Regelmässigkeiten, welche für Lösungen mit geringem Procentgehalt an Salz Giltigkeit haben, in denen die Salze als in die Jonen dissociiert angesehen werden können (Alkalihalogenide); unter diesen Umständen besitzen die spez. Drehungsinkremente der Salze wahrscheinlich additiven Charakter, so dass in Lösungen mit geringem Salzgehalt die spez. Drehungsinkremente direkt proportional den Molekulargewichten sind.

2. Einfache Beziehungen der spez. Drehungsinkremente, welche an Lösungen beobachtet wurden, in denen der molekulare Zustand der Salze nicht bestimmt werden konnte. — In Betracht kommen hier die Lösungen des Invertzuckers mit den Chloriden der alkalischen Erden, der Schwermetalle (incl. Magnesiumchlorid), den Nitraten und Sulfaten. Von vereinzelten Ausnahmen abgesehen, besteht sonst wohl überall die Regelmässigkeit, dass die spez. Drehungsinkremente (z. T. Durchschnittswerte innerhalb bestimmter Koncentrationsgrenzen) umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind.

Eine Erklärung für diese Erscheinungen zu geben, ist schon deswegen nicht möglich, weil keine sicher begründete Anschauung über den molekularen Zustand der Chloride von alkalischen Erden, Schwermetallen, sowie der Nitrate und Sulfate in wässrigen Lösungen besteht. Die Bedingung für eine annehmbare Erklärung solcher Regelmässigkeiten ist aber eine auf sicherer Grundlage aufgebaute Hypothese über den molekularen Zustand der Salze in den wässrigen Lösungen. Für die verdünnten Lösungen der Alkalichloride tritt die Dissociationshypothese in Kraft; deswegen war es in diesem Falle möglich, bestimmte Aussagen über das Zustandekommen der Beziehungen zwischen den Molekulargewichten und spez. Drehungsinkrementen zu machen.

Auch die spez. Drehungen selbst lassen Beziehungen zu den Molekulargewichten der angewendeten Salze erkennen. — Es sind für 3.35 g und 6.49 g *KCl* (in 100 cbcm Lösung, s. Tab. I) die äquivalenten Mengen der anderen angewendeten Salze, und aus den früher gegebenen Tabellen durch lineare Interpolation die zugehörigen spez. Drehungen und Drehungsinkremente berechnet worden; die erhaltenen Zahlen sind in Tab. XXVII, nach den einzelnen Salzgruppen abgeteilt, wiedergegeben.

Tab. XXVII.

Äquivalente von 3.35 g *KCl*	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{Cs}$	Äquivalente von 3.35 g *KCl*	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{Cs}$
3.35 g *KCl*	—20.96	0.38	3.35 g *KCl*	—20.96	0.38
3.06 g *NaCl*	—20.61	0.31	5.35 g *KBr*	—21.18	0.27
1.91 g *LiCl*	—20.35	0.37	7.44 g *KJ*	—21.31	0.21
2.50 g $CaCl_2$	—20.75	0.39 (?)	2.14 g $MgCl_2$ (Tab. XIV)	—20.09	0.06
3.55 g $SrCl_2$	—20.70	0.255	2.83 g $MnCl_2$	—20.43	0.165
4.68 g $BaCl_2$	—20.80	0.24	3.01 g $CuCl_2$	—20.44	0.16
2.14 g $MgCl_2$ (Tab. XII)	—19.95	0.13	2.92 g $NiCl_2$	—20.33	0.125
			2.43 g $FeCl_3$	—21.10	0.46
4.54 g $KN0_3$	—20.10	0.09	2.70 g $MgS0_4$	—20.35	0.16
3.69 g $Ca(N0_3)_2$	—20.625	0.23	3.62 g $ZnS0_4$	—20.495	0.15
7.42 g $Pb(N0_3)_2$	—20.60	0.12	4.67 g $CdS0_4$	—20.375	0.07
			3.42 g $FeS0_4$	—19.91	0.009

Äquivalente von 6.49 g *KCl*	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{Cs}$	Äquivalente von 6.49 g *KCl*	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{Cs}$
6.49 g *KCl*	—21.71	0.31	6.49 g *KCl*	—21.71	0.31
5.92 g *NaCl*	—21.52	0.30	10.37 g *KBr*	—22.05	0.22
3.70 g *LiCl*	—20.73	0.29	14.42 g *KJ*	—22.08	0.16
4.83 g $CaCl_2$	—21.35	0.34	4.14 g $MgCl_2$ (Tab. XIV)	—20.48	0.12
6.88 g $SrCl_2$	—21.59	0.27	5.49 g $MnCl_2$	—21.08	0.20
9.06 g $BaCl_2$	—21.85	0.24			
4.14 g $MgCl_2$ (Tab. XII)	—20.30	0.15			
8.80 g $Kn0_3$	—21.085	0.15	5.23 g $MgS0_4$	—20.85	0.16
7.14 g $Ca(N0_3)_2$	—21.71	0.28	7.01 g $ZnS0_4$	—21.03	0.145
			9.06 g $CdS0_4$	—20.99	0.10
			6.66 g $FeS0_4$	—20.99	0.048

Würde nun die Beziehung bestehen, dass die Vermehrungen der spez. Drehungen oder die spez. Drehungsinkremente umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Salze sind, so müssten für $[\alpha]_D$ resp. $\frac{[\alpha]_S - [\alpha]_W}{C_S}$ überall gleiche Werte erhalten werden. Beide Arten von Zahlen variieren indessen innerhalb recht weiter Grenzen. Doch scheint für die einzelnen Salzgruppen (Chloride der alkalischen Erden, der Schwermetalle, Sulfate) eine Gesetzmässigkeit von allgemeinerer Bedeutung, dass die Vermehrungen der spez. Drehung umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind, zu gelten; denn für $[\alpha]_D$ werden hier innerhalb der genannten Gruppen ziemlich übereinstimmende Werte erhalten. — Für Äquivalente von 6.49 *g KCl* ist die Regelmässigkeit bei mehreren Salzen ($CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) verschwunden, bei anderen, z. B. *KBr* und *KJ* deutlicher zum Vorschein gekommen. — Die Werte für die spez. Drehungsinkremente zeigen mehrfach eine geringere Übereinstimmung innerhalb der einzelnen Salzgruppen als die Vermehrungen der spez. Drehung selbst. Man darf indessen nicht ausser Acht lassen, dass bei der geringfügigen Änderung des Drehungsvermögens durch manche Salze die spez. Drehungsinkremente mit ziemlich bedeutenden Fehlern behaftet sein können. Andererseits ist aber auch bei Vermehrung der spez. Drehung eine Abweichung um 0.1, die oftmals auftritt, so bedeutend, dass die Regelmässigkeit als nur sehr annähernd bezeichnet werden kann. — Die Regelmässigkeit selbst ist (ausgenommen bei den Chloriden von *Cu*, *Mn*, *Ni*) die gleiche für die Vermehrung der spez. Drehungen wie für die spez. Drehungsinkremente.

Es wird von besonderem Interesse sein, die Resultate, welche soeben zusammengestellt wurden, mit den Beobachtungen zu vergleichen, die an anderen Zuckerarten bei analoger Versuchsanstellung gemacht wurden. Von früheren Arbeiten dieser Art kann aber nur die schon mehrfach genannte Untersuchung von Farnsteiner über die Einwirkung von Salzen auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in Betracht kommen.

Die Grundsätze, nach denen Farnsteiner die Zusammensetzung seiner Lösungen vornahm, waren andere, als die hier entwickelt wurden; im allgemeinen Teil ist aber darauf hingewiesen, dass bei der Bearbeitung der Aufgabe, wie die Wirkungen ver-

schiedener Salze (oder allgemein: inaktiver Lösungsmittel) auf das Drehungsvermögen eines aktiven Körpers sich zueinander verhalten, überall nach gleichen Grundsätzen verfahren wurde, indem man in einer Reihe von Lösungen mit verschiedenen Salzen das Zusammensetzungsverhältnis konstant hielt. — Wenn also die Aufgabe gestellt wird, die Regelmässigkeiten der Einwirkung von Salzen auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers einerseits, des Invertzuckers andererseits miteinander zu vergleichen, so braucht man nur die in der vorliegenden und in der Arbeit von Farnsteiner gefundenen Resultate dieser Art zusammenzustellen.

Es ergiebt sich zunächst als Thatsache von allgemeinster Bedeutung, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch die Anwesenheit von Salzen vermindert, das des Invertzuckers dagegen erhöht wird. Da aber Rohrzucker rechts, Invertzucker links dreht, so wird sowohl beim Rohr-, wie beim Invertzucker die Änderung des Drehungsvermögens durch die Salze nach der gleichen Richtung — von rechts nach links — bewirkt.

Für die Wirkungen der Alkalichloride auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers wurde die Regelmässigkeit gefunden, dass die Wirkungsgrade dieser Salze (Depressionen des Drehungsvermögens) umgekehrt proportional den Molekulargewichten sind. — Wenn D die Depression des Drehungsvermögens, so wurde erhalten:

$$\text{Für } \frac{D_{NaCl}}{D_{KCl}} = 1.47, \text{ für } \frac{D_{LiCl}}{D_{KCl}} = 1.77$$

$$\text{„ } \frac{KCl}{NaCl} = 1.27, \text{ „ } \frac{KCl}{LiCl} = 1.75$$

Die Regelmässigkeit gilt für Lösungen mit 6 – 20% Salz, in denen also die Dissociation des Salzes nur sehr unbedeutend sein kann. — Die Vermehrungen der spez. Drehung, wie auch die spez. Drehungsinkremente für Invertzuckerlösungen mit Alkalichloriden lassen dagegen eine solche Beziehung zum Molekulargewicht dieser Salze nicht erkennen.

Die Chloride der alkalischen Erden wirken auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers ebenfalls umgekehrt proportional den Molekulargewichten, dasselbe gilt für Invertzucker (bei Lösungen mit mehr als 4 % Salz). Baryumchlorid bildet in beiden Fällen eine Ausnahme.

Die Untersuchungen von Farnsteiner an anderen Salzen (Kalium-, Natriumbromid, Kaliumsulfat) beschränken sich auf die Beobachtung einzelner Lösungen; es dürfte sich deswegen nicht verlohnen, näher darauf einzugehen. —

Die Wirkungen verschiedener Salze auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers miteinander zu vergleichen, war nicht alleiniges Ziel für die Arbeit von Farnsteiner; die Untersuchungen sind daselbst auch nach anderen Richtungen geführt worden. — War eine Lösung von bestimmter Zusammensetzung: *a* Gewtle. Rohrzucker, *b* Gewtle. Wasser, *c* Gewtle. Salz gegeben, so liess man in einer Klasse von Versuchen *b*, die Wassermenge, wachsen, hielt aber *a* und *c* konstant; in einer anderen Klasse *c*, die Salzmenge, während *a* und *b* konstant war, und schliesslich *a*, das Gewicht des Rohrzuckers, wo *b* und *c* konstant. — Der zu bearbeitende Stoff war auf diese Weise vollständig erschöpfend behandelt.

Man kann nun, um die entsprechenden Untersuchungen auch für gemeinsame Lösungen von Invertzucker und Salzen in Wasser anzustellen, auf wesentlich einfacherem Wege denselben Erfolg erreichen, indem man die hier vertretene Auffassung über die Regeln, nach denen die Lösungen zusammenzusetzen sind, zu Hilfe nimmt.

Wie im allgemeinen Teil auseinandergesetzt, muss zur Bearbeitung der Aufgabe, den Einfluss variierender Mengen des Salzes auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers zu bestimmen, in der folgenden Weise bei der Zusammensetzung der Lösungen verfahren werden:

Wenn man von einer Lösung der Zusammensetzung *a* Gewtle. Invertzucker, *b* Gewtle. Wasser, *c* Gewtl. Salz ausgeht, so muss *a* konstant gehalten werden, ebenso die Summe $b + c = m$, während innerhalb dieser Begrenzung *b* und *c* beliebig variieren können. *a* soll jetzt ebenfalls geändert werden. Es gelingt dann, alle möglichen Kombinationen von Gewichtsverhältnissen zwischen den verschiedenen Bestandteilen herzustellen, wenn man in der Lösung $a + m = p$ das Gesammtgewicht *p* konstant hält, *a* und m innerhalb dieser Bedingung aber beliebig variieren lässt. Ist eine bestimmte Gewichtsmenge *a* vorhanden, so können innerhalb der Grösse *m* die Gewichtsverhältnisse von Salz und Wasser beliebige Werte annehmen. Für ein anderes *a* erhält man eine andere Reihe von Lösungen. — Hier gilt nun die Bedingung, dass *m*, die procentische Menge der inaktiven Bestandteile, konstant gehalten werden muss, infolge-

dessen auch p. Ist eine Reihe von Lösungen $a + m = p$ (wo m die Summe zweier variierenden Grössen) gegeben, so kann man aber doch durch Vergrösserung des Invertzuckergehalts Lösungen herstellen, die den eben genannten Bedingungen für die Zusammensetzung noch entsprechen und deswegen zur Untersuchung verwendbar sind. Es sei die Zusammensetzung der Lösung nach der Vergrösserung der Invertzuckermenge $= a_1 + m = p_1$. Zufolge der Relationen $\frac{x}{a_1} = \frac{p}{p_1}$ und $\frac{x_1}{m} = \frac{p}{p_1}$ wird: $\frac{p \cdot m}{p_1} + \frac{a_1 \cdot p}{p_1} = p$, d. h. man erhält durch Vergrösserung der Invertzuckermenge **zu** a_1 Lösungen mit dem Invertzuckergehalt $\frac{a_1 \cdot p}{p_1}$ und dem Gesamtgehalt an inaktivem Stoff $\frac{m \cdot p}{p_1}$, welche den Bedingungen entsprechen.

Es ist leicht einzusehen, dass durch die Änderungen von a, sowie von b und c innerhalb m oder $\frac{m \cdot p}{p_1}$ alle möglichen Kombinationen in den Zusammensetzungsverhältnissen erhalten werden können, und man nur eine bestimmte Auswahl zu treffen nötig hat, um alle die Aufgaben zu lösen, welche überhaupt bei den vorliegenden Untersuchungen gestellt werden können.

Es soll hier nur noch die Frage behandelt werden, welchen Einfluss die Änderung des Invertzuckergehalts auf das Drehungsvermögen einer Lösung mit einem Salz hat. — Es ist von Farnsteiner gefunden worden, dass die Vergrösserung des Rohrzuckergehaltes die spezifische Drehung der Lösung kaum beeinflusst, wenigstens innerhalb weiter Grenzen.

Den für die spezifischen Drehungsinkremente gefundenen Werten wird dann eine allgemeinere Bedeutung zugeschrieben werden können, wenn es gelingt, aus Lösungen mit anderem Procentgehalt an Invertzucker, als bisher verwendet wurde, dieselben Werte wie vorher zu finden.

Die Tabellen XXVIII — XXXIII enthalten Resultate von Versuchen, welche an Lösungen mit den Salzen KCl, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $MgCl_2$ und $ZnSO_4$ ausgeführt sind. Dieselben werden einer besonderen Erklärung nicht bedürfen.

Tab. XXVIII. L. mit Kaliumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an *KCl*	Koncentrat für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	73.14	6.21	23.304	1.1285	−11.474°
	67.86	11.49	24.191	1.1715	−12.968°

$[\alpha]_D$	Koncentrat. für *KCl* C_{KCl}	$\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}}$	$\frac{[\alpha]_{KCl} - [\alpha]_W}{C_{KCl}}$ für 16.27% Invertz.
−21.79	7.008	0.25	0.30
−23.725	13.461	0.27	0.27

Tab. XXIX. L. mit Calciumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CaCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
20.65	70.50	8.85	24.090	1.1666	−13.027°
21.55	63.71	14.74	26.362	1.2233	−14.765°

$[\alpha]_D$	Koncentrat. für $CaCl_2$ C_{CaCl_2}	$\frac{[\alpha]_{CaCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CaCl_2}}$	$\frac{[\alpha]_{CaCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CaCl_2}}$ für 16.27% Invertz.
−23.93	10.324	0.376	0.36
−24.78	18.031	0.255	0.335

Tab. XXX. L. mit Magnesiumchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MgCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	78.41	0.94	22.579	1.0934	−10.156°
	77.53	1.82	22.754	1.1019	−10.322°
	76.65	2.70	22.926	1.1102	−10.488°

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $MgCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d^{20}_4	α
20.65	75.77	3.58	23.109	1.1191	—10.683°
	74.89	4.46	23.291	1.1279	—10.898°
	74.01	5.34	23.477	1.1369	—11.074°
	73.13	6.22	23.655	1.1455	—11.249°
	69.60	9.75	24.303	1.1769	—12.255°

$[\alpha]_D$	Koncentrat. für $MgCl_2$ C_{MgCl_2}	$\frac{[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W}{C_{MgCl_2}}$	$\frac{[\alpha]_{MgCl_2} - [\alpha]_W}{C_{MgCl_2}}$ für 16.27% Invertz.
—19.90	1.028	—	0.12
—20.07	2.005	0.0585	0.13
—20.24	2.998	0.093	0.14
—20.45	4.006	0.12	0.15
—20.70	5.030	0.14	0.15
—20.87	6.071	0.14	0.17
—21.04	7.125	0.14	0.18
—22.31	11.475	0.20	0.20

Tab. XXXI. L. mit Kupferchlorid.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $CuCl_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.48	82.26	1.26	17.775	1.0786	— 7.958°
	81.33	2.19	17.937	1.0884	— 8.085°
	80.39	3.13	18.085	1.0974	— 8.251°
	79.45	4.07	18.248	1.1073	— 8.417°
	78.52	5.00	18.420	1.1177	— 8.593°

$[\alpha]_D$	Koncentrat. für $CuCl_2$ C_{CuCl_2}	$\frac{[\alpha]_{CuCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CuCl_2}}$	$\frac{[\alpha]_{CuCl_2} - [\alpha]_W}{C_{CuCl_2}}$ für 20.64% Invertz.
—19.80	1.359	0.092	0.26 (?)
—19.95	2.384	0.11	0.14
—20.19	3.435	0.14	0.17
—20.41	4.507	0.155	
—20.64	5.589	0.165	

Tab. XXXII. L. mit Bleinitrat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $Pb(NO_3)_2$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
20.65	78.41	0.94	22.573	1.0931	—10.165°
	77.53	1.82	22.754	1.1019	—10.322°
	76.65	2.70	22.946	1.1112	—10.517°
	75.77	3.58	23.128	1.1200	—10.624°
	74.89	4.46	23.326	1.1296	—10.771°

$[\alpha]_D$	Koncentrat. für $Pb(NO_3)_2$ $C_{Pb(NO_3)_2}$	$\frac{[\alpha]_{Pb(NO_3)_2} - [\alpha]_W}{C_{Pb(NO_3)_2}}$	$\frac{[\alpha]_{Pb(NO_3)_2} - [\alpha]_W}{C_{Pb(NO_3)_2}}$ für 16.27% Invertz.
—19.92	1.028	0.00	0.00
—20.07	2.005	0.060	
—20.28	3.000	0.107	0.107
—20.33	4.010	0.085	
—20.43	5.038	0.087	

Tab. XXXIII. L. mit Zinksulfat.

Procentgehalt an Invertz.	Procentgeh. an Wasser	Procentgeh. an $ZnSO_4$	Koncentrat. für Invertz.	Spez. Gewicht d_4^{20}	α
16.27	77.41	6.32	18.556	1.1405	— 8.671°
	72.05	11.68	19.685	1.2099	— 9.589°

$[\alpha]_D$	Koncentrat für $ZnSO_4$ C_{ZnSO_4}	$\frac{[\alpha]_{ZnSO_4} - [\alpha]_W}{C_{ZnSO_4}}$	$\frac{[\alpha]_{ZnSO_4} - [\alpha]_W}{C_{ZnSO_4}}$ für 16.27% Invertz.
—20.67	7.208	0.132	0.14
—21.55	14.132	0.124	0.138

Die spez. Drehungsinkremente ändern sich z. T. nicht oder nur unwesentlich mit der Änderung des Invertzuckergehaltes (z. B. bei Lösungen mit KCl, $CaCl_2$ [bei beiden z. T.], $Pb(NO_3)_2$, auch $ZnSO_4$); während sie bei Lösungen mit $MgCl_2$ bei zunehmendem Invertzuckergehalt im allgemeinen kleiner geworden sind, bei Lösungen mit $CuCl_2$ wie es scheint unter denselben Umständen grösser. Die letzteren konnten wegen der intensiven Färbung nur schwierig beobachtet werden, infolgedessen sind die Resultate nicht recht zuverlässig.

Setzt man voraus, dass die spez. Drehungsinkremente für die Salze durch die Änderung des Procentgehaltes an Invertzucker nicht beeinflusst werden, so ist deswegen noch nicht zu erwarten, dass die spez. Drehungsinkremente die Grössen, welche früher gefunden wurden, beibehalten. Wenn man annimmt (was vielleicht zulässig ist), dass die Salze in wässrigen Lösungen unter gewissen Verhältnissen mit Wasser verbunden vorkommen, und zwar bei Anwesenheit einer grösseren Wassermenge einen grösseren Teil Wasser aufnehmen, so ist eine Erklärung der soeben vorgebrachten Ergebnisse möglich. Aus fast allen dieser Arbeit beigegebenen Tabellen kann man ersehen, dass die spez. Drehungsinkremente in den Lösungen mit steigendem Procentgehalt an Salz, also abnehmendem Gehalt an Wasser auch abnehmen. In manchen Fällen ($BaCl_2$) scheinen sie konstant zu werden; ausnahmsweise, z. B. bei den

Lösungen mit $CuCl_2$ und $NiCl_2$ steigen sie an; doch sind zu wenig Lösungen mit diesen Salzen untersucht worden, um den Verlauf näher bestimmen zu können, welchen die Änderungen der spez. Drehungsinkremente nehmen. Magnesiumchlorid zeigt in einer Versuchsreihe (mit 16.27% Invertzucker) Werte, die schliesslich konstant zu werden scheinen, in der anderen (mit 20.64% Zucker) aber zunehmen; die Resultate für die erstere Reihe werden wahrscheinlich zuverlässiger sein. — Es ist nun möglich, dass das an Salz gebundene Wasser (Krystall- oder Konstitutionswasser) selbständig eine Erhöhung des spez. Drehungsinkrementes bewirkt. Trifft dies zu, dann muss auch in 2 Lösungen gleichen Salz-, aber verschiedenen Invertzuckergehaltes das spez. Drehungsinkrement bei Lösungen mit dem geringeren Invertzuckergehalt grösser sein als bei den Lösungen mit dem grösseren. — In der That zeigen mehrere der daraufhin untersuchten Lösungen ein solches Verhalten (vergl. die Tabellen).

Man wird deswegen folgern dürfen, dass für die Salze ein spez. Wirkungsgrad auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers selbst existiert, der auch für alle Lösungen des letzteren unverändert zu bestehen scheint.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Geh. Rat Professor Dr. Landolt für die vielfache Anregung, welche mir derselbe bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen in der wohlwollendsten Weise hat zu Teil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

VITA.

Natus sum ego Richardus Scherpe a. d. III Kal. Februar anni h. s. LXVIII Gubenae, in urbe Brandenburgiae, patre Friderico et matre Sophia e gente Lehmann. Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum elementis primum in schola reali regia Berolinensi imbutus deinde gymnasium realem, quod dicitur „Falk“ per sex annos frequentavi; unde mense Septembre anni h. s. LXXXVI cum maturitatis testimonio dimissus in universitate Berolinensi per novem semestria studiis me dedi naturalium rerum, mathematicis, philosophicis.

Scholis et exercitationibus interfui virorum celeberrimorum:

Dilthey, du Bois-Reymond, Gabriel, Heider, de Hofmann, Knoblauch, Kny, Kötter, Landolt, Liebermann, Paalzow, Paulsen, Rammelsberg, E. Schmidt, Schneider, Schulze, Schwendener, Tenne, Tiemann, Websky (†), Wesendonck, Zeller.

Quibus viris illustrissimis optime de me meritis, praecipue vero professori celeberrimo Landolt gratias habeo quam maximas, semperque habebo.

THESEN.

1. Das Vorkommen von sogenannten Kontaktwirkungen als besondere Form der chemischen Wirkungen ist in manchen Fällen anzunehmen.

2. Es gibt Vorgänge chemischer Art, in denen die Massen chemischer Agentien nach einfacheren Regeln wirken, als die Guldberg-Waage'sche Formel $\frac{k}{k'} = \left(\frac{1-p}{p}\right)^2$ ausdrückt.

3. Bei Descartes und Leibniz finden sich Gedanken, welche den Keim des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft enthalten.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Scherpe, Richard

Über die Einwirkung von anorganischen Salzen auf das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers ...

Berlin 1891

Math.a. 219 g#Beibd.2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11650519-1